

На правах рукописи

ЕРМАКОВА Евгения Николаевна

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ СЛОЕВ
КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ
ИЗ ПАРОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Научный руководитель

кандидат химических наук, заведующая лабораторией
Косинова Марина Леонидовна

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор
Грибов Борис Георгиевич
ОАО «НИИМЭ и завод МИКРОН»,
г. Москва

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Бакланова Наталья Ивановна
ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
г. Новосибирск

Ведущая организация

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»,
г. Томск

Защита состоится «25» марта 2015 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и на сайте <http://www.niic.nsc.ru/institute/councils/disser/>

Автореферат разослан «30» января 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Пленки на основе соединений системы Si–C–N–H в зависимости от состава обладают различными свойствами. Высокие значения прозрачности в видимой и инфракрасной областях спектра, твердости, химической инертности, низкие значения диэлектрической проницаемости делают эти материалы важными для применения в ряде областей науки и техники. Современные потребности промышленности приводят к необходимости получения материалов, обладающих не одним, а совокупностью функциональных свойств. К таким материалам относятся оптически прозрачные и твердые покрытия для защиты солнечных элементов, а также барьерные слои, препятствующие диффузии меди в микроэлектронике, которые наряду с низким значением диэлектрической проницаемости должны обладать инертностью и низкой пористостью. Пленки системы Si–C–N–H благодаря своим уже известным свойствам, являются перспективными в данных приложениях.

Одним из современных и активно развиваемых способов получения пленочных материалов является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) с различными способами ее активации. Плазмостимулированное химическое осаждение из газовой фазы (PECVD) позволяет существенно снизить температуру разложения исходных веществ, получать равномерные покрытия на подложках сложной формы, достигая при этом высоких скоростей роста и хорошей адгезии к подложке.

Особое внимание привлекают методы CVD с использованием в качестве исходных веществ кремнийорганических соединений (КОС). Наличие в исходной молекуле фрагментов с готовыми связями между Si, C и N и определенным соотношением элементов позволяет управлять химическим строением и составом получаемых пленок. При создании процессов CVD и выборе условий синтеза пленок особую важность приобретает знание о термической стабильности, давлении насыщенного пара и процессов испарения исходных соединений. Рассмотрение термодинамики процессов осаждения также заслуживает внимательного изучения как научная основа для анализа процессов испарения, переноса, химических реакций и роста пленок.

Функциональные свойства пленок системы Si–C–N–H в значительной степени зависят от их химического и фазового состава, которые в свою очередь меняются в зависимости от условий синтеза. Актуальной задачей является установление этих взаимосвязей, а также поиск условий получения многофункциональных пленок, что открывает новые области их применения.

Целью работы являлось исследование физико-химических свойств ряда летучих кремнийорганических предшественников класса дисилазанов и органилсиланов, плазмохимический синтез из них пленок системы Si–C–N–H, определение зависимостей элементного состава и химического

строения пленок от условий синтеза и типа используемого предшественника, исследование влияния химического состава пленок на их функциональные свойства, а также определение перспективных направлений их использования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- характеристика кремнийорганических соединений как предшественников процессов CVD: определение их термических свойств, измерение температурных зависимостей давления насыщенного пара и расчет термодинамических констант процессов парообразования;
- термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы набора твердых фаз системы Si–C–N с целью оценки условий совместного осаждения фаз SiC и Si₃N₄;
- разработка методик синтеза пленок SiC_x:H (SiC_x) и SiC_xN_y:H (SiC_xN_y) при вариации условий процесса PECVD в широком интервале температур осаждения с использованием различных дополнительных газов (He, NH₃) из исходных веществ, относящихся к двум классам кремнийорганических соединений и обладающих различным соотношением элементов Si:C:N:H;
- изучение зависимостей состава и химического строения пленок от условий синтеза с использованием ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), энергодисперсионного анализа (ЭДА), масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), определение толщины пленок методом эллипсометрии, морфологии поверхности пленок с использованием методов сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии, а также структуры – методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР);
- исследование зависимости функциональных характеристик пленок – электрофизических, оптических и механических свойств от условий синтеза, строения и состава пленок; исследование стабильности элементного состава и функциональных характеристик аморфных пленок SiC_xN_y:H и SiC_x:H во времени.

Научная новизна. Впервые методом статической тензиметрии измерены зависимости давления насыщенного пара для трех кремнийорганических соединений - бис(триметилсилил)этиламина $EtN(SiMe_3)_2$ (БТМСЭА), бис(триметилсилил)фениламина $PhN(SiMe_3)_2$ (БТМСФА) и триметилфенилсилана $PhSiMe_3$ (ТМФС) - и рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования. Показана стабильность состава пара этих соединений в интервале температур 25-300°C.

Методом термодинамического моделирования установлены границы существования фазовых комплексов, образующихся в системе Si–C–N–H из исходных смесей, содержащих БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС, что позво-

лило сузить круг поиска экспериментальных условий осаждения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y).

Впервые соединения БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС использованы в качестве предшественников в плазмохимических процессах получения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y). Для исследуемых систем установлены закономерности изменения химического строения и элементного состава, оптических, диэлектрических и механических свойств пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) в зависимости от строения молекулы соединения-предшественника и условий осаждения (состава исходной газовой смеси, температуры осаждения), а также определены области применения полученных материалов.

Разработана процедура получения стехиометрических пленок SiCN, одновременно проявляющих высокую оптическую прозрачность и твердость до 21 ГПа, что делает их перспективными для применения в качестве защитных покрытий, например, в солнечной энергетике.

Разработана методика синтеза пленок переменного состава $\text{Si}_{0,05-0,2}\text{C}_{0,6-0,8}\text{N}_{0,1-0,2}\text{:H}$ и $\text{Si}_{0,05-0,1}\text{C}_{0,9-0,95}\text{:H}$, обладающих одновременно низким значением диэлектрической проницаемости до 2,9 и низкой пористостью 1-3 %. Путем проведения экспериментов по отжигу тестовых образцов Cu/ $\text{SiC}_x\text{:H}$ /Si показано, что эти пленки могут быть использованы в качестве барьеров, препятствующих диффузии меди в приборах микроэлектроники нового поколения.

Показана возможность получения пленок состава $\text{Si}_{0,05-0,1}\text{C}_{0,9-0,95}\text{:H}$ ($\text{Si}_{0,05-0,2}\text{C}_{0,6-0,8}\text{N}_{0,1-0,2}\text{:H}$) с показателем преломления 1,3-1,6, что открывает перспективы их применения в устройствах фотоники.

Практическая значимость. Полученные в работе данные о температурных зависимостях давления пара БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС и термодинамические характеристики процессов испарения являются справочными и могут быть использованы для разработки технологических процессов получения пленок. Соединения БТМСФА и ТМФС рекомендованы для получения низкопористых пленок. Разработанные PECVD методики синтеза функциональных пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) могут быть адаптированы и использованы в микроэлектронике, фотонике и солнечной энергетике.

На защиту выносятся:

- термодинамические параметры процессов парообразования и результаты исследования температурной зависимости давления насыщенного пара и его стабильности при испарении жидких кремнийорганических соединений БТМСФА и ТМФС в диапазоне температур 25-300°C;
- методики синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) методом PECVD с использованием БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС в качестве исходных веществ;

- установленные зависимости элементного состава, химического строения и морфологии поверхности пленок системы кремний – азот – углерод – водород, полученных в процессах PECVD, от условий их синтеза (температура осаждения, состав газовой фазы, тип используемого исходного вещества);
- зависимости функциональных характеристик (механические, диэлектрические, оптические и барьерные свойства) пленок системы Si–C–N–H от их элементного состава и химического строения;
- результаты исследования стабильности состава и свойств пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) при хранении в условиях окружающей среды.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждались на 50-й юбилейной международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012), Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком «СИГМА»: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)» (Санкт-Петербург, 2012), Школе-конференции молодых ученых и специалистов «Asia Priority in Advanced Materials» (Новосибирск, 2012), Конкурсе-конференции молодых ученых Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск, 2012, 2013), International Workshop «New technologies for efficient solar energy systems» (Новосибирск, 2012), 19th International European Conference on Chemical Vapour Deposition (Варна, 2013), TU-SBRAS-FEBRAS-ISTC Seminar «Semiconductor – Problems of preparation and characterization of functional materials» (Сендай, 2013), Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2013), Третьем семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Иркутск, 2013), The 3rd Russia-Japan workshop «Problems of advanced materials» (Новосибирск, 2013), Materials Integration International Center of Education and Research (Сендай, 2013), Spring Meeting of European Material Research Society (Лилль, 2014), XII International Conference on Nanostructured Materials (Москва, 2014), 9 семинаре СО РАН — УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2014).

Личный вклад автора. Поиск, анализ и обобщение литературы проведены автором самостоятельно. Основу диссертации составляют экспериментальные исследования, большая часть которых выполнена лично автором или при его непосредственном участии. Лично автором синтезированы методом PECVD все изученные в работе образцы пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x). Обработка экспериментальных результатов, анализ и интерпретация полученных данных проведены соискателем самостоятельно, либо совместно с соавторами. Автор принимал участие в постановке задач, плани-

ровании экспериментальной работы, анализе и обсуждении результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами.

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в период 2011-2014 гг. в соответствии с аспирантским планом и в рамках проектов РФФИ № 14-03-31057 и 13-03-01198.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 16 тезисов докладов в материалах конференций.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 159 страницах, содержит 74 рисунка, 17 таблиц и 1 приложение. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (291 наименование) и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В *первой главе* содержится литературный обзор, в котором представлен анализ существующих работ, посвященных исследованию пленок карбонитрида кремния. Обсуждены различные методы их синтеза, включая физическое и химическое осаждение из газовой фазы, их достоинства и недостатки. Обозначена проблема выбора исходного соединения для получения пленок с заданными функциональными свойствами. Рассмотрены основные методы характеристики физико-химических свойств и функциональных характеристик пленок и их ограничения применительно к тонким пленкам легких элементов. Сформулированы основные задачи работы.

Вторая глава содержит описание методик характеристики исходных кремнийорганических соединений, схему установки и методики синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) методом PECVD из различных газовых смесей. Приведены характеристики приборов и условия исследования морфологии поверхности, строения, структуры и состава пленок методами ИК- и КР-спектроскопии, РФЭС, СЭМ, ПЭМ ВР, ЭДА, атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также функциональных свойств методами спектрофотометрии, наноиндентирования, измерения вольт-фарадных характеристик структур металл-диэлектрик-полупроводник.

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

Характеризация веществ БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС как предшественников процессов CVD

Для синтеза пленок состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) в качестве предшественников выбраны жидкие мономолекулярные кремнийорганические соединения БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС. Первые два соединения относятся к классу дисилазанов, в их строении присутствуют связи Si–C, Si–N и C–N, и отличаются они лишь типом заместителя у атома азота. Дополнительно выбран и другой предшественник, не содержащий азота в своем составе, для осаждения пленок SiC_xN_y , он использовался в смеси с аммиаком. Данные соединения впервые использованы для осаждения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) методом PECVD.

Метод ИК-спектроскопии применен для подтверждения типов связей, присутствующих в молекуле КОС, и оценки чистоты соединения. Для оценки летучести исходных соединений проведено их исследование с привлечением методов термогравиметрии (ТГ) и статической тензиметрии.

Кривые ТГ (рис. 1) для рассматриваемых КОС получены в инертной атмосфере при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для сравнения, изучен гексаметилдисилазан $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (ГМДС), который в настоящий момент является наиболее широко используемым предшественником для синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y). Установлено, что в интервале температур $25\text{--}170^\circ\text{C}$ кремнийорганические соединения количественно переходят в газовую фазу. Обнаружено, что в ряду ГМДС – БТМСЭА – ТМФС – БТМСФА наблюдается снижение летучести.

Прецизионные данные о летучести соединений получены методом статической тензиметрии. В табл. 1 и на рис. 2 представлены зависимости $\ln(P/P^\circ) = A - B/T$, из которых рассчитаны термодинамические параметры процесса испарения.

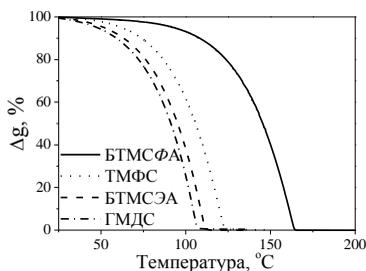


Рис. 1. Кривые ТГ соединений БТМСЭА, БТМСФА, ТМФС и ГМДС

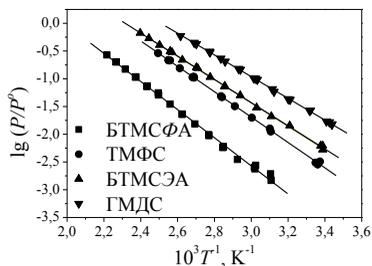


Рис. 2. Температурные зависимости давления насыщенного пара соединений БТМСЭА, БТМСФА, ТМФС и ГМДС

Давление насыщенного пара веществ класса дисилазанов увеличивается на 2 порядка в ряду $P(\text{БТМСФА}) < P(\text{БТМСЭА}) < P(\text{ГМДС})$ с уменьшением

молекулярной массы. Однако, сопоставление давлений насыщенного пара БТМСЭА, имеющего молекулярную массу $M = 189$ г/моль, и ТМФС с $M = 150$ г/моль показывает, что зависимость летучести соединения от его молекулярной массы не является строгой, и существенное влияние оказывает строение молекулы вещества. В данном случае, давление насыщенного пара выше у соединений класса дисилазанов по сравнению с соединениями класса органосиланов. Представленные тензиметрические данные количественно описывают зависимости, ранее установленные методом ДТА-ТГ.

Т а б л и ц а 1

Температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процессов испарения кремнийорганических веществ

| Вещество | $\ln (P/P^0) = A - B/(T, K)$ | | P (мм рт. ст.) при $T=25^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_{T^{\circ}}$, кДж/моль | $\Delta S_{T^{\circ}}$, Дж/мольК | Интервал измерений T , $^{\circ}\text{C}$ |
|----------|------------------------------|------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|---|
| | A | B | | | | |
| ГМДС | 11,3 | 4500 | 17,2 | $37,4 \pm 0,4$ | $94,0 \pm 1,0$ | 17-110 |
| БТМСЭА | 11,19 | 4828 | 5,1 | $40,1 \pm 0,3$ | $93,0 \pm 0,6$ | 20 - 144 |
| ТМФС | 11,90 | 5270 | 2,4 | $44,0 \pm 0,5$ | $99,0 \pm 1,0$ | 25-128 |
| БТМСФА | 11,90 | 5970 | 0,2 | $49,6 \pm 0,6$ | $99,0 \pm 1,0$ | 48-178 |

P – давление насыщенного пара, $\Delta H_{T^{\circ}}$, $\Delta S_{T^{\circ}}$ - энтальпия и энтропия испарения веществ для средней температуры исследуемого интервала

Термодинамическое моделирование процессов химического осаждения из газовой фазы при использовании в качестве предшественников БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС

Для оценки граничных условий осаждения пленок проведено термодинамическое моделирование процессов осаждения кристаллических фаз в системе Si–C–N–H, где в качестве исходных выбирали условия, соответствующие газовым смесям наших предшественников с гелием или аммиаком. Моделирование показало, что в условиях термодинамического равновесия использование соединений БТМСЭА и БТМСФА в смеси с гелием приводит к образованию двух фазовых комплексов: SiC + C (высокотемпературный), Si₃N₄ + SiC (низкотемпературный). Повышение общего давления в системе сдвигает границы на CVD диаграмме в область более высоких температур. Введение аммиака в исходную газовую смесь во всех случаях приводит к образованию фазовых комплексов SiC + C | Si₃N₄ + SiC + C | Si₃N₄ + C, однако во всем диапазоне исследованных условий не удается получить продукт, не содержащий примеси элементного углерода. Этот факт обуславливает необходимость использования методов с дополнительной активацией, позволяющих сместить процесс в область неравновесных условий, каким и является метод PECVD. Рост содержания аммиака в исходной газовой смеси приводит к расширению области условий получения продукта, содержащего азот. Для соединений БТМСЭА и БТМСФА не ожидается заметного различия в составе осаждаемых продуктов. Использование ТМФС позволяет

получать фазовый комплекс $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ в более широком интервале температур. Для каждого случая определены условия совместного осаждения фаз карбида и нитрида кремния в температурном интервале ниже 750°C .

Синтез и исследование физико-химических свойств пленок карбонитрида кремния

Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) синтезированы в процессе PECVD при использовании в качестве соединений-предшественников БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС. При проведении экспериментов источник с КОС находился при комнатной температуре, парциальное давление газовых реагентов в реакторе регулировали дозирующими вентилями. С учетом результатов термодинамического моделирования выбраны условия проведения экспериментов (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Условия проведения экспериментов по получению пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) методом PECVD

| Предшественник | Тип доп. газа | Давление КОС, мм рт. ст. | Давление доп. газа, мм рт. ст. | Температурный интервал, $^\circ\text{C}$ |
|----------------|---------------|--------------------------|--------------------------------|--|
| БТМСЭА | He | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $0,6 \cdot 10^{-2}$ | 100-700 |
| | NH_3 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $0,6 \cdot 10^{-2}$ | 100-700 |
| БТМСФА | He | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $0,6 \cdot 10^{-2}$ | 100-700 |
| | NH_3 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $0,6 \cdot 10^{-2}$ | 100-700 |
| ТМФС | He | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $0,6 \cdot 10^{-2}$ | 100-700 |
| | NH_3 | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | $0,6 \cdot 10^{-2}$ | 100-700 |
| | NH_3 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $0,6 \cdot 10^{-2}$ | 100-700 |
| | NH_3 | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | 700 |
| | NH_3 | $0,9 \cdot 10^{-2}$ | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 700 |
| | NH_3 | $0,8 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | 700 |
| | NH_3 | $0,6 \cdot 10^{-2}$ | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 400, 700 |

На рис. 3 представлены ИК-спектры пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x), синтезированных из различных газовых смесей КОС и гелия (рис. 3 а) или аммиака (рис. 3 б) при трех температурах осаждения. В спектрах пленок следует отметить наличие широкой полосы в области $600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, в которой можно выделить компоненты, соответствующие колебаниям связей в группах Si–C (830 см^{-1}), Si–N (940 см^{-1}), Si–CH_n–Si / Si–O–C (1020 см^{-1}) и Si–CH₃ (1260 см^{-1}). ИК-спектры пленок, полученных при $T_{\text{осаж.}} = 100\text{--}300^\circ\text{C}$, близки к спектру исходного вещества, что указывает на присутствие в их структуре отдельных фрагментов КОС. Дополнительно к вышеперечисленным, в спектрах низкотемпературных пленок, полученных из дисилазано-вых предшественников БТМСЭА и БТМСФА, наблюдаются пики, относящиеся к колебаниям в группе Si–N–Si (796 и 840 см^{-1}), а из ТМФС – сигнал от C–H в составе фенильного заместителя (706 см^{-1}). С ростом температуры осаждения $T_{\text{осаж.}} > 400^\circ\text{C}$ уменьшается интенсивность пиков водородсодер-

жащих связей Si-CH₃ (1260 см⁻¹) и C-H (2790-2963 см⁻¹). При использовании гелия в качестве дополнительного газа основная полоса поглощения в спектре связана с валентными колебаниями связи Si-C.

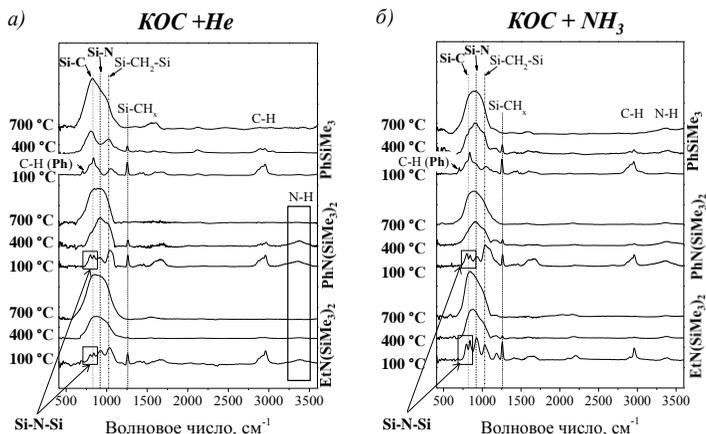


Рис. 3. ИК-спектры пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y) и SiC_x:H (SiC_x), синтезированных из различных газовых смесей КОС и гелия (а) или аммиака (б) при различных температурах осаждения

Введение аммиака (рис. 3 б) приводит к смещению основной линии спектра к положению, соответствующему колебанию связи Si-N. Использование дисилазановых предшественников БТМСЭА и БТМСФА позволяет получать пленки, одновременно содержащие связи Si-C и Si-N во всем диапазоне изученных условий осаждения. При использовании в качестве исходного вещества ТМФС необходимо введение аммиака для получения пленок, содержащих связь Si-N. Однако при $T_{осажд.} > 300^\circ\text{C}$ и добавлении аммиака на уровне $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0,4$ эта связь становится доминирующей. Методом РФЭС проведен анализ пиков C1s, N1s, O1s и Si2p и обнаружена согласованность с представленными данными ИК-спектроскопии.

Некоторые данные о составе пленок позволило получить использование метода КР-спектроскопии. Тенденции изменения КР-спектров схожи для пленок, полученных из всех использованных КОС. Спектры пленок различались в каждой серии экспериментов в зависимости от температуры осаждения. КР-спектры низкотемпературных гидрогенизированных пленок SiC_x:H и SiC_xN_y:H не содержат особенностей, в то время как для спектров пленок SiC_x и SiC_xN_y, полученных при $T_{осажд.} > 500^\circ\text{C}$, характерно наличие двух пиков в области 1340 см⁻¹ и 1540-1580 см⁻¹, соответствующих D- и G- модам разупорядоченного графита. По соотношению интенсивностей пиков I_D/I_G оценен размер частиц графита, входящих в пленку, который составил 1,5-4 нм. Ис-

пользование неравновесных условий плазмы при синтезе пленок позволило повысить температурную границу начала образования кластеров разупорядоченного углерода по сравнению с результатами термодинамического моделирования равновесной системы. Введение аммиака в качестве дополнительного газа позволяет сместить температурную границу образования кластеров разупорядоченного углерода в область **б**ольших температур на 100°C .

Элементный состав пленок карбонитрида кремния охарактеризован методом ЭДА. По результатам анализа, в составе пленок присутствуют элементы Si, C, N и O. Картирование ЭДА показало, что осаждаемые пленки обладают высокой однородностью распределения элементов по площади образца. Соотношение N/Si в составе пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) независимо от температуры осаждения и состава исходной газовой смеси было приблизительно постоянно и составило 1-2. В тоже время, соотношение C/Si изменяется немонотонно и достигает минимума в интервале $T_{\text{осажд.}}=400\text{-}500^{\circ}\text{C}$ (в зависимости от КОС). Полученную зависимость можно объяснить содержанием углерода в различных состояниях в низкотемпературных и высокотемпературных пленках. Если в пленках, полученных при низких температурах синтеза, углерод содержится, в основном, во фрагментах исходной молекулы, на что указывает наличие интенсивного пика C-H групп в ИК-спектрах, то при высоких температурах происходит выделение части углерода в форме графита, что подтверждено методом КР-спектроскопии. Введение аммиака в состав исходной газовой смеси приводит к смещению положения минимума C/Si в область более высоких температур, что соотносится с данными КР-спектроскопии. Кроме того, введение аммиака позволяет понизить значение соотношения C/Si. Использование в качестве исходного соединения фенил-содержащего предшественника (рис. 4 б) приводит к осаждению пленок с более высоким соотношением C/Si в низкотемпературной области, что указывает на присутствие фенильных групп в составе пленок. Распределение элементов Si, C, N, H и O по толщине, полученное методом ВИМС (толщина образца 60 нм), указывает на высокую однородность пленок (рис. 4 в).

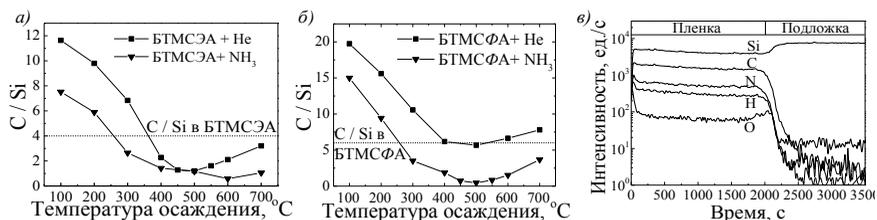


Рис. 4. Соотношение Si/C в составе пленок, осажденных из БТМСЭА (а), БТМСФА (б), определенное методом ЭДА, и типичное распределение элементов в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, полученное методом ВИМС (в)

Более подробно изучено влияние состава исходной газовой смеси на состав и строение осаждаемых пленок в случае использования ТМФС, не содержащего азота в своем составе. На рис. 5 представлены результаты исследования пленок, осажденных при $T=700^{\circ}\text{C}$ из смеси ТМФС и аммиака с различным соотношением $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС})$. На рис. 5 а-в приведены результаты математического разложения основной полосы (600-1200 см^{-1}) ИК-спектра пленок, осажденных при $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0; 1,0$ и $2,5$. В спектре пленки, полученной из ТМФС без введения аммиака, она может быть разложена на две компоненты, соответствующие колебаниям связей между кремнием и углеродом. Добавление аммиака приводит к появлению связи Si-N и одновременно связи N-H / C-N. При увеличении содержания аммиака в реакционной смеси до $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 2,5$ указанные выше пики становятся доминирующими. Таким образом, введение аммиака меняет характер связей, присутствующих в составе пленок, и для получения пленки, в которой связь Si-N является основной, требуется введение избытка аммиака в состав газовой фазы.

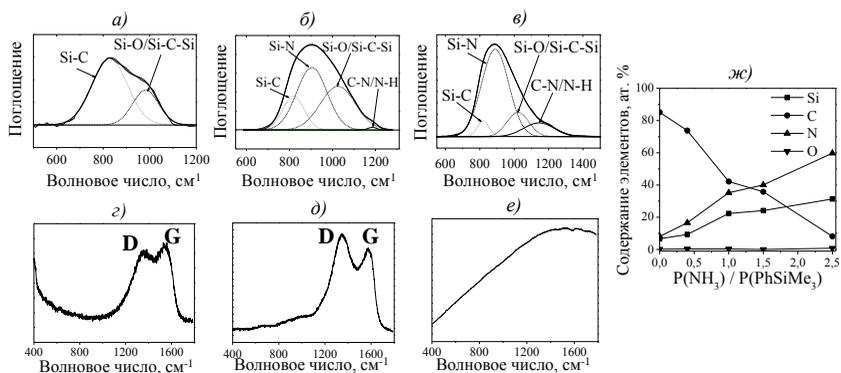


Рис. 5. ИК-спектры пленок SiC_xN_y , синтезированных из смеси ТМФС и аммиака при температуре 700°C и различном составе исходной газовой смеси: $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0$ (а); 1 (б), 2,5 (в), их КР-спектры: $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0$ (г); 1 (д), 2,5 (е) и элементный состав (ж)

На рис. 5 г-е представлены результаты исследования пленок методом КР-спектроскопии. В спектрах пленок, синтезированных при избытке предшественника ТМФС, интенсивность G-компоненты сопоставима и даже несколько превышает интенсивность D-компоненты. С ростом содержания аммиака в исходной смеси наблюдается увеличение интенсивности пика D. В спектрах пленок, получаемых из газовой смеси, где содержание аммиака преобладает над содержанием ТМФС более чем в 2 раза, пики D и G не обнаруживаются. На графике изменения элементного состава (рис. 5 ж) наблюда-

ется значительное уменьшение содержания углерода в пленках с ростом доли аммиака в исходной газовой смеси. Данный факт может быть связан с протеканием реакций между исходным соединением и его фрагментами с активированным в плазме аммиаком, в результате которых происходит удаление углеродсодержащих фрагментов из зоны осаждения и уменьшение количества разупорядоченного графита в пленке.

Исследование стабильности состава и свойств пленок $Si_xC_yH_z$ (SiC_x) и $Si_xC_yN_zH_w$ (SiC_xN_y) во времени под воздействием атмосферы воздуха

Как было показано ранее, в составе пленок присутствуют элементы Si, C, (N), (H) и O, при этом содержание кислорода в пленках в некоторых случаях достигает 7 ат. %. Появление кислорода может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, он может входить в состав растущей пленки в процессе синтеза за счет травления плазмой стенок кварцевого реактора. Во-вторых, причиной появления кислорода может быть невысокий остаточный вакуум в системе ($P_{ост.} = 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). В этом случае содержание кислорода в пленке равномерно по всей ее толщине, как на рис. 4 в. Другой причиной появления кислорода в пленках может быть поглощение кислорода и влаги из воздуха поверхностью образца в течение времени при хранении его на воздухе. С целью подтверждения последнего предположения, за изменением элементного состава пленок наблюдали в течение 2-х лет. Обнаружено существенное увеличение содержания кислорода в низкотемпературных пленках, в то время, как состав высокотемпературных пленок практически не менялся (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Элементный состав пленок, осажденных из БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС при температурах 100 и 700°C, измеренный непосредственно после синтеза и через 2 года

| Исходная смесь | $T_{осад.},$ °C | Элементный состав свежеприготовлен- ной пленки, ат. % | | | | Элементный состав пленки через 2 года, ат. % | | | |
|--------------------------|--------------------|---|----|----|---|--|----|----|----|
| | | Si | C | N | O | Si | C | N | O |
| БТМСЭА + He | 100 | 6 | 74 | 12 | 7 | 10 | 57 | 9 | 24 |
| БТМСЭА + He | 700 | 18 | 63 | 15 | 4 | 23 | 51 | 20 | 6 |
| БТМСЭА + NH ₃ | 100 | 9 | 68 | 17 | 7 | 13 | 48 | 10 | 29 |
| БТМСЭА + NH ₃ | 700 | 36 | 38 | 35 | 1 | 34 | 26 | 37 | 3 |
| БТМСФА + He | 100 | 4 | 79 | 12 | 5 | 6 | 64 | 10 | 20 |
| БТМСФА + He | 700 | 10 | 78 | 12 | 1 | 16 | 70 | 12 | 2 |
| БТМСФА + NH ₃ | 100 | 5 | 75 | 15 | 5 | 8 | 59 | 13 | 20 |
| БТМСФА + NH ₃ | 700 | 15 | 55 | 28 | 2 | 23 | 40 | 33 | 3 |
| ТМФС + He | 100 | 3 | 94 | - | 3 | 6 | 78 | - | 16 |
| ТМФС + He | 700 | 8 | 89 | - | 3 | 14 | 78 | - | 8 |
| ТМФС + NH ₃ | 100 | 3 | 82 | 14 | 1 | 5 | 68 | 11 | 16 |
| ТМФС + NH ₃ | 700 | 12 | 69 | 18 | 1 | 18 | 58 | 20 | 4 |

Для уточнения, какая именно часть пленки, приповерхностные слои или весь объем, более подвержена изменениям под воздействием воздуха, проведено изучение элементного состава пленок, синтезированных в одинаковых условиях, но имеющих разную толщину. Для проведения исследования синтезирована серия образцов из смеси БТМСЭА и He при 700°C. В процессе осаждения все параметры процесса (температура синтеза, геометрия системы, мощность плазмы, соотношение потоков газов и общее давление в системе) выдерживали одинаковыми, а для получения пленок различной толщины изменяли лишь время проведения процесса. Установлено, что при изменении толщины пленок от 60 нм до 1000 нм наблюдается уменьшение содержания кислорода от 8 до 2 ат. %, что указывает на значительный вклад кислорода, содержащегося в приповерхностном слое, появившегося в результате процесса окисления поверхности, в общее содержание кислорода во всем объеме пленки.

Исследование пористости пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ ($\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$)

Пористость является важной характеристикой пленок, применяющихся в микроэлектронике. Материалы с низким значением ϵ , обладающие при этом низкой пористостью, являются перспективными для использования в микроэлектронных устройствах нового поколения в качестве барьерных слоев между слоем медной металлизации и пористым *low k* диэлектриком.

Изучение пористости пленок проводилось на образцах, продемонстрировавших низкое значение диэлектрической проницаемости, а именно, синтезированные при температурах 100 и 400°C из смесей БТМСФА + He и ТМФС + He. Измерение пористости пленок проводили методом спектроскопической эллипсометрии. На рис. 6 приведены изотермы адсорбции и десорбции изопропилового спирта (ИПС) на четырех исследованных образцах.

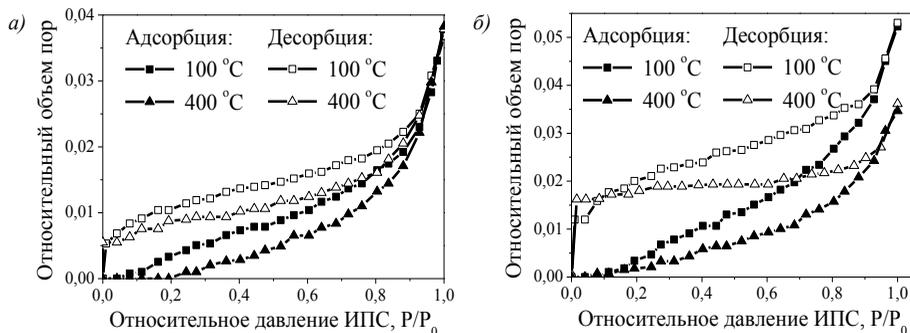


Рис. 6. Изотермы адсорбции и десорбции ИПС на образцах $\text{SiC}_x\text{:H}$ ($\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$)/Si, синтезированных при $T_{\text{осажд.}} = 100, 400^\circ\text{C}$ из смесей БТМСФА + He (а) и ТМФС + He (б)

Общий объем пор, определенный по приведенным выше изотермам, не превышает 4-6 % от общего объема пленок. Рост адсорбции происходит при больших относительных давлениях адсорбата, что указывает на то, что эта часть адсорбции связана с адсорбцией на поверхности слоя, а не в порах в объеме образца. На всех пленках наблюдается адсорбционно-десорбционный гистерезис, причем до самых низких давлений. Данное поведение отличается от традиционного для капиллярной конденсации в порах, гистерезис наблюдается при средних давлениях, в то время как в области высоких и низких парциальных давлений адсорбция и десорбция совпадают. Гистерезис в нашем случае, вероятно, связан с кинетикой заполнения пор, что подтверждено путем измерения кинетических кривых адсорбции. В ходе этих экспериментов парциальное давление ИПС изменяли скачкообразно, наблюдая за ходом изменения толщины адсорбированного ИПС. Общий объем пор, уточненный в кинетических экспериментах, составляет: для пленок, осажденных из смеси БТМСФА + He – ~3 и ~2 % при $T_{осажд.} = 100$ и 400°C ; для пленок, полученных из смеси ТМФС + He – ~1,5 и ~1 % при $T_{осажд.} = 100$ и 400°C , соответственно.

Функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, полученных из БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС

В данном разделе представлены результаты исследования следующих функциональных характеристик пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$: оптических (показатель преломления, коэффициент пропускания, ширина запрещенной зоны), механических (твердость), диэлектрических (коэффициент диэлектрической проницаемости). Основное внимание уделено изучению оптических свойств, диэлектрические свойства изучались только для низкотемпературных пленок. В табл. 4 приведены результаты по исследованию функциональных свойств изученных пленок.

Установлены следующие тенденции изменения функциональных свойств.

Коэффициент пропускания пленок, в основном, определяется температурой синтеза пленок. При температурах осаждения, превышающих 500°C , в случае использования любого из изученных предшественников наблюдается образование неупорядоченного углерода (КР-спектроскопия), существенно снижающего оптическую прозрачность пленок. Введение аммиака в состав исходной газовой смеси позволяет несколько повысить температуру осаждения прозрачных пленок, поскольку препятствует образованию углеродных кластеров. Соответственно, в этом температурном регионе прозрачность пленок определяется количеством углерода в составе материала, а значит, и количеством углерода в составе кремнийорганического предшественника. Низкотемпературные пленки, полученные из любой газовой смеси, обладают высоким коэффициентом пропускания, однако здесь

прослеживается зависимость от строения исходной молекулы. Наибольшей прозрачностью обладали пленки, синтезированные из дисилазановых предшественников. Использование БТМСЭА даже позволило получить просветляющие пленки, для которых коэффициент пропускания структуры $\text{SiC}_x\text{N}_y / \text{SiO}_2$ превышал коэффициент пропускания кварцевой подложки (~92 %, табл. 4, рис. 7 а).

Т а б л и ц а 4

Зависимость функциональных свойств пленок от условий их синтеза

| Исходное вещество | Доп. газ | $T_{\text{осажд.}}$, °С | n | E_g , эВ | Пропускание $\lambda=600$ нм, % | Твердость, ГПа | ϵ |
|-------------------|---------------|--------------------------|-----------|------------|---------------------------------|----------------|------------|
| БТМСЭА | He | 100-400 | 1,55-1,75 | 4,1-4,4 | 95-99 | - | $\geq 5,8$ |
| БТМСЭА | He | 500-700 | 1,85-2,20 | 1,9-3,8 | 52-80 | 18-19 | - |
| БТМСЭА | NH_3 | 100-400 | 1,50-1,70 | 3,9-5,2 | 88-93 | - | >6 |
| БТМСЭА | NH_3 | 500-700 | 1,80-2,0 | 1,9-3,6 | 65-85 | 20-21 | - |
| БТМСФА | He | 100-400 | 1,60-1,70 | 3,2-4,1 | 90-92 | - | 3-3,5 |
| БТМСФА | He | 500-700 | 1,85-2,25 | 1,4-2,8 | 24-81 | - | - |
| БТМСФА | NH_3 | 100-400 | 1,55-1,65 | 3,9-5,0 | 90-93 | - | 3,7-5,4 |
| БТМСФА | NH_3 | 500-700 | 1,85-2,10 | 1,2-4,5 | 40-85 | - | - |
| ТМФС | He | 100-400 | 1,60-1,70 | 2,7-3,7 | 89-91 | - | 2,9-3,7 |
| ТМФС | He | 500-700 | 1,95-2,20 | 1,0-2,1 | 10-75 | 13 | - |
| ТМФС | NH_3 | 100-400 | 1,55-1,60 | 2,5-4,0 | 86-92 | - | 3,3-5,4 |
| ТМФС | NH_3 | 500-700 | 1,80-2,20 | 1,0-2,2* | 18-85 | 14-21 | - |

Доп. газ – тип использованного дополнительного газа, $T_{\text{осажд.}}$ – температура осаждения пленок, n – показатель преломления, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, λ – длина волны, ϵ – коэффициент диэлектрической проницаемости,

*Показана возможность получения пленок SiC_xN_y с ШЗЗ до 4,7 эВ путем введения избытка NH_3 .

Оптическая ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) пленок SiCN уменьшалась с ростом температуры осаждения (табл. 4, рис. 7, б). С одной стороны, присутствие водородсодержащих фрагментов в составе пленок приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. С другой стороны, на ее значение влияет присутствие графита в высокотемпературных пленках, являющегося полуметаллом и снижающего значение ШЗЗ. Более высокие значения получены при введении аммиака в состав исходной газовой смеси. При разбавлении исходной смеси аммиаком до $\text{P}(\text{NH}_3)/\text{P}(\text{KOC})=2,5$ наблюдалось уменьшение содержания углерода в составе пленок до $\text{Si}_{0,33}\text{C}_{0,08}\text{N}_{0,59}$, что привело к увеличению ШЗЗ до 4,0 эВ (для Si_3N_4 ШЗЗ ~5 эВ). Использование дисилазановых предшественников позволяет получать пленки с более высоким значением ШЗЗ, чем органилсилановых.

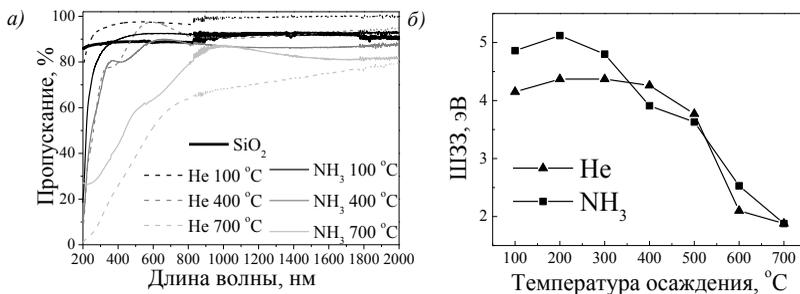


Рис. 7. Спектры пропускания образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) SiO_2 , синтезированных из смеси БТМСЭА и гелия или аммиака (а) и ширина запрещенной зоны пленок (б)

На значение коэффициента диэлектрической проницаемости пленок существенное влияние оказывает дизайн молекулы соединения-предшественника (табл. 4). В данном случае важным является уже не класс используемого соединения, а присутствие в его составе фенильного заместителя, который, как оказалось, так же, как и метильные группы, входящие в состав пленок, способствует снижению значения ϵ . Введение аммиака в исходную газовую смесь во всех случаях приводит к росту диэлектрической проницаемости, что объясняется увеличением содержания азота в пленках (Si_3N_4 обладает $\epsilon = 6-7$).

Для пленки $\text{SiC}_x\text{:H}$, осажденной при температуре 400 °C из смеси ТМФС + He, изучены барьерные свойства против диффузии меди. Данная пленка была выбрана в силу того, что с одной стороны, имеет низкое значение диэлектрической проницаемости, а с другой стороны, является стабильной при хранении. Для проведения исследования создана структура $\text{Cu} / \text{SiC}_x\text{:H}$ ($d=35$ нм) / Si (100), где каждый слой наносился в отдельном эксперименте. Затем образец выдерживали при температуре 400 °C в вакууме в течение 1 часа. ПЭМ-изображение и профиль элементного состава, измеренный методом EDX, по сечению структуры представлены на рис. 8. Для изготовления поперечного среза на поверхность наносили слой Pt с целью защиты структуры. Как видно, структура имеет четкие границы как между пленкой $\text{SiC}_x\text{:H}$ и подложкой, так и между пленкой и слоем меди. Величина переходного слоя составляет ~5 нм. Таким образом, пленки, осажденные из триметилфенилсилана, являются перспективными барьерными слоями, предотвращающими диффузию меди.

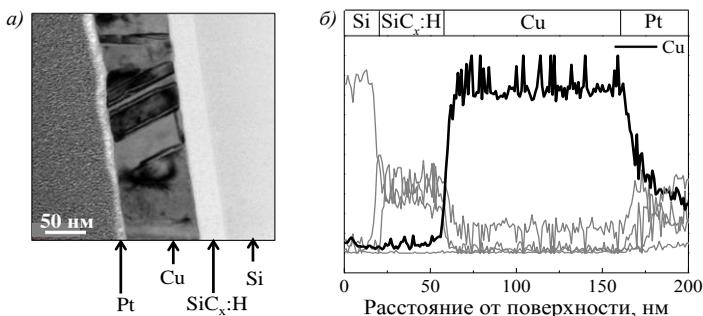


Рис. 8. ПЭМ-изображение (а) и профиль элементного состава (б) структуры Cu / SiC_x:H / Si(100), отожженной при 400°C в течение 60 мин

На твердость пленок значительное влияние оказывает содержание в них углерода в состоянии кластеров разупорядоченного графита. Использование любого предшественника в смеси с гелием при высоких температурах приводит к формированию разупорядоченного графита в составе пленок, а его содержание зависит от количества углерода в составе молекулы-предшественника. Это продемонстрировано при исследовании механических характеристик пленок (микротвердости и модуля Юнга), осажденных из смеси ТМФС + NH₃ при 700°C и различном соотношении $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС})=0-2,5$ (рис. 9). Увеличение содержания аммиака в составе исходной газовой смеси привело к увеличению твердости осаждаемых пленок при изменении их состава от SiC_x и SiC_xN_y с повышенным содержанием углерода до SiN_y, обусловленного, в частности, уменьшением содержания кластеров разупорядоченного углерода, что подтверждается данными КР-спектроскопии. Максимальные значения твердости и модуля Юнга составили 22 ГПа и 180 ГПа, соответственно.

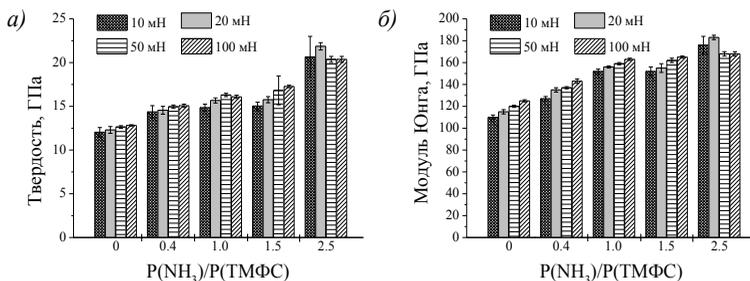


Рис. 9. Микротвердость и модуль Юнга пленок SiC_xN_y, синтезированных из смеси ТМФС + NH₃ при $T = 700^\circ\text{C}$ и $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0-2,5$, измеренные в условиях нагрузок 10-20-50-100 мН

ВЫВОДЫ

1. По принципу наличия связей типа Si–C и Si–N выбраны три кремнийорганических соединения бис(триметилсилил)этиламин (БТМСЭА), бис(триметилсилил)фениламин (БТМСФА) и триметилфенилсилан (ТМФС) в качестве предшественников для синтеза пленок карбонитрида кремния методом CVD. Впервые измерены зависимости давления их насыщенного пара в области температур 25-300°C и рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения. Показано, что эти соединения могут быть использованы в качестве предшественников в процессах CVD.

2. Проведено термодинамическое моделирование поведения системы в условиях, приближенных к планируемому процессу осаждения. Установлены границы трех областей фазового состава SiC + C | Si₃N₄ + SiC + C | Si₃N₄ + C в координатах *P-T*. Показано смещение этих границ в сторону высоких температур при введении в систему газообразного аммиака. Моделирование позволило сузить область поиска экспериментальных условий синтеза пленок.

3. Разработаны и реализованы новые плазмостимулированные процессы газофазного химического осаждения пленок Si–C–N–H с использованием выбранных новых исходных веществ БТМСФА, ТМФС, БТМСЭА. Получены кинетические характеристики процесса осаждения, найдены корреляции основных параметров синтеза (природа предшественника, температура подложки, парциальные давления компонентов исходной газовой смеси) с химическим составом и строением пленок.

4. Установлено, что при температурах осаждения 100-300°C формируются аморфные полимероподобные пленки со строением, практически идентичным строению предшественника. В процессах при 300-700°C пленки содержат фрагменты связей C–Si–N и свободны от водородсодержащих групп. Найдены экспериментальные условия, когда графит присутствует только в виде кластеров (≤ 5 нм) с разупорядоченным строением, и когда он отсутствует благодаря введению аммиака в реакционную смесь.

5. Установлены количественные корреляции между составом / химическим строением пленок и их физическими свойствами, определяющими их функциональную направленность:

а) полимероподобные пленки Si_{0,05-0,2}C_{0,6-0,8}N_{0,1-0,2}:H и Si_{0,05-0,1}C_{0,9-0,95}:H, полученные из БТМСФА и ТМФС, обладают значением диэлектрической проницаемости $\varepsilon \approx 3$ и являются перспективным материалом для барьерных слоев, предотвращающих диффузию меди в интегральных схемах нового поколения;

б) пленки состава Si_{0,05-0,1}C_{0,9-0,95}:H (Si_{0,05-0,2}C_{0,6-0,8}N_{0,1-0,2}:H), осажденные из БТМСФА и БТМСЭА, имеют низкое значение коэффициента преломления 1,3-1,6, прозрачны в видимой и близкой инфракрасной областях спектра

и перспективны как антиотражающие покрытия подложек из кварцевого стекла;

в) высокотемпературные карбонитридные пленки кремния, синтезированные из БТМСЭА с фрагментами Si-C и Si-N, составом, близким к стехиометрии SiCN, и не содержащие кластеров разупорядоченного углерода, имеют высокие значения прозрачности (для структуры SiCN / SiO₂ до 98%) в инфракрасной и видимой областях спектра и проявляют твердость, равную 22 ГПа, что делает их перспективными для использования в оптическом приборостроении.

б. Изучена стабильность низко- и высокотемпературных пленок Si-C-N-H при хранении на воздухе в течение 2 лет. Установлено, что процессы окисления идут с **большой** скоростью в низкотемпературных полимероподобных пленках, изменяя состав и строение лишь приповерхностных слоев. Для толстых пленок (до 1 мкм) изменения состава приповерхностного слоя не вызывают изменений функциональных свойств.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ермакова Е.Н., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Алферова Н.И., Кожемяченко С.И., Юшина И.В., Кузнецов Ф.А. Синтез и характеристика пленок на основе фаз системы Si-C-N, полученных из смеси бис(триметилсилил)этиламина и гелия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10. - С. 233-240.

2. Ermakova E., Lis A., Kosinova M., Romyantsev Y., Maximovskii E., Rakhlin V. Bis(trimethylsilyl)ethylamine: Synthesis, Properties and its Use as CVD Precursor // Physics Procedia – 2013. - V. 46. - P. 209-218.

3. Ермакова Е.Н., Кеслер В.Г., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. Исследование типов химических связей в пленках, полученных плазмохимическим разложением паров бис(триметилсилил)этиламина // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55. - С. 486-493.

4. Ермакова Е.Н. Плазмохимический синтез и характеристика пленок SiC_xN_y, полученных из смеси бис(триметилсилил)этиламина и гелия // Материалы 50-й юбилейной международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», 2012 г., Новосибирск. - С. 128.

5. Ермакова Е.Н., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. Синтез и оптические свойства пленок SiC_xN_y, полученных из смеси бис(триметилсилил)этиламина и гелия // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «СИГМА»: исследования, инновации, технологии», 2012 г., Омск. - С. 84-85.

6. Ермакова Е.Н., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. Зависимость функциональных характеристик от состава и структуры пленок карбонитрида кремния, полученных методом PECVD из бис(триметилсилил)этиламина // Труды международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)», 2012 г., Санкт-Петербург. - С. 400-403.

7. Lis A.V., Ermakova E.N. Differential characteristics of N-organil-N,N-bis(trimethylsilyl)amines sythesis // Тез. докл. Международного семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов APAM Topical Seminar «Films and Structures for Innovative Applications» и школы-конференции молодых ученых и специалистов «Asia Priority in Advanced Materials», 2012 г., Новосибирск. - С. 79-81.

8. Ermakova E.N., Rummyantsev Yu.M., Lis A.V., Rakhlin V.I., Kosinova M.L., Alferova N.I., Yushina I.V., Kozhemyachenko S.I. N,N-bis(trimethylsilyl)-N-ethylamine – a novel organosilicon precursor for synthesis of silicon carbonitride films // Тез. докл. Международного семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «APAM Topical Seminar «Films and Structures for Innovative Applications» и школы-конференции молодых ученых и специалистов «Asia Priority in Advanced Materials»2012., Новосибирск. - С. 31-32.

9. Ермакова Е.Н. Исследование влияния природы плазмообразующего газа на состав и свойства пленок SiC_xN_y , полученных методом PECVD. // Тез. докл. конкурса-конференции молодых ученых, 2012., Новосибирск. - С. 55.

10. Никулина Л.Д., Сысоев С.В., Ермакова Е.Н., Рахлин В.И., Косинова М.Л. Изменение физико-химических свойств веществ в зависимости от положения фенильной группы в молекуле кремнийорганического соединения. // Тез. докл. «Третьего семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы, 2013, Иркутск. - С. 30.

11. Ermakova E., Rummyantsev Yu., Kosinova M. PECVD SiC_xN_y films from bis(trimethylsilyl)ethylamine as novel precursor. // Abstracts Book of Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, 2013, Sendai, Japan. - P. A16.

9. Ермакова Е.Н. Формирование слоев SiC_x и SiC_xN_y методом PE CVD из фенилтриметилсилана. // Тез. докл. Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», 2013г., Новосибирск. - С. 65.

12. Ермакова Е.Н., Румянцев Ю.М., Кичай В.Н., Косинова М.Л. Газофазный синтез тонких пленок а-С:Н с низким значением ϵ из фенилтриметилсилана. // Тез. докл. Третьего семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы, 2013г., Иркутск. - С. 42.

13. Ermakova E., Rummyantsev Yu., Kosinova M. Plasma enhanced chemical vapor deposition of SiC_x and SiC_xN_y thin films using a new Si-precursor. // Abstracts Book of The 3rd Russia-Japan workshop «Problems of advanced materials», 2013, Novosibirsk. - P. 32.

14. Ermakova E., Kosinova M., Kuznetsov F. Organosilicon precursors in CVD production of functional materials for electronic devices. //Abstracts of TU-SBRAS-FEBRAS-ISTC Seminar «Semiconductor – Problems of preparation and characterization of functional materials», 2013., Sendai, Japan. - P. 6.

15. Ermakova E., Rummyantsev Yu., Kosinova M. Composition control of PECVD SiC_xN_y films deposited from new organosilicon precursor. // Abstracts of Spring Meeting of European Material Research Society. Simposium G, Lille, 2014, France. - P. 15.

14. Ermakova E., Rummyantsev Yu., Kosinova M. Deposition of silicon carbonitride (SiC_xN_y) films using phenyl-containing organosilicon precursor by PECVD technique // XII International Conference on Nanostructured Materials, 2014, Moscow. - P. 301.

16. Ермакова Е.Н., Румянцев Ю.М., Кичай В.Н., Могильников К.П., Семенова О.И., Косинова М.Л. CVD-синтез пленок карбонитрида кремния из фенил-содержащих кремнийорганических предшественников // Тез. докл. 9 семинара СО — УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение», 2014 г, Новосибирск. - С. 94.

ЕРМАКОВА Евгения Николаевна

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ СЛОЕВ
КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ
ИЗ ПАРОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 26.11.2013.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 6

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090