

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН**

на правах рукописи

ЕРМАКОВА ЕВГЕНИЯ НИКОЛАЕВНА

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

02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Косинова Марина Леонидовна

Новосибирск – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Физико-химические свойства и области применения пленок карбонитрида кремния	13
1.2. Методы синтеза пленок карбонитрида кремния	15
1.2.1. Физические методы синтез	15
1.2.2. Химические методы синтеза	17
1.3. Синтез пленок карбонитрида кремния методом CVD из кремнийорганических предшественников	20
1.4. Термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системе Si-C-N-(H)	27
1.5. Методы исследования процессов CVD и пленок карбонитрида кремния SiC _x N _y	28
1.5.1. Эллипсометрические измерения	28
1.5.2. Исследование химического состава	29
1.5.3. Исследование фазового состава	33
1.5.4. Исследование состава газовой фазы	34
1.5.5. Исследование других свойств пленок карбонитрида кремния	34
1.6. Зависимость функциональных характеристик от химической структуры и состава пленок карбонитрида кремния	36
1.7. Заключение	43
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1. Исходные вещества	46
2.2. Измерение давления насыщенного пара соединений-предшественников и расчет термодинамических характеристик процесса испарения	47
2.3. Термодинамическое моделирование системы Si-C-N-H	48
2.4. Осаждение пленок системы Si-C-N-H методом PECVD	49
2.4.1. Предварительная обработка подложек	49
2.4.2. Схема установки PECVD	50
2.4.3. Методика проведения PECVD экспериментов	51
2.5. Методы исследования физико-химических свойств пленок	53

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	57
3.1. Характеризация веществ БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС как предшественников процессов CVD	57
3.2. Термодинамическое моделирование процессов химического осаждения из газовой фазы при использовании БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС	62
3.2.1. CVD-диаграммы и состав пленок, получаемых из смесей БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH ₃	63
3.2.2. CVD-диаграммы и состав пленок, получаемых из смесей БТМСФА + He и БТМСФА + NH ₃	65
3.2.3. CVD диаграммы и состав пленок, получаемых из смеси ТМФС + He и ТМФС + NH ₃	67
3.3. Синтез и исследование физико-химических свойств пленок карбонитрида кремния	70
3.3.1. Синтез и характеризация пленок, полученных из БТМСЭА	70
3.3.1.1. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси БТМСЭА и гелия	72
3.3.1.2. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси БТМСЭА и аммиака	80
3.3.1.3. Функциональные свойства пленок, осажденных из БТМСЭА	85
3.3.2. Синтез и характеризация пленок, полученных из БТМСФА	91
3.3.2.1. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси БТМСФА и гелия	92
3.3.2.2. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси БТМСФА и аммиака	95
3.3.2.3. Функциональные свойства пленок, полученных из БТМСФА	98
3.3.3. Синтез и характеризация пленок, полученных из ТМФС	102
3.3.3.1. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок SiC _x :H (SiC _x), полученных из смеси ТМФС и гелия	104
3.3.3.2. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок SiC _x N _y :H (SiC _x N _y), полученных из смеси ТМФС и аммиака	106
3.3.3.3. Функциональные свойства пленок, осажденных из ТМФС	115
3.4. Исследование стабильности состава и свойств пленок SiC _x :H (SiC _x) и	

SiC _x N _y :H (SiC _x N _y) во времени под воздействием атмосферы воздуха	121
3.5. Исследование пористости пленок SiC _x :H (SiC _x N _y :H)	126
3.6. Перспективы применения пленок SiC _x :H (SiC _x) и SiC _x N _y :H (SiC _x N _y), полученных из БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС	129
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	134
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ИК-спектры БТМСЭА, БТМСФА, ТМФС	

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КОС – кремнийорганическое соединение

БТМСЭА - бис(триметилсилил)этиламин $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$ (N-этил-N,N-бис(триметилсилил)-амин)

БТМСФА - бис(триметилсилил)фениламин $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ (N-фенил-N,N-бис(триметилсилил)амин)

ТМФС - триметилфенилсилан PhSiMe_3

ГМДС – гексаметилдисилазан $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (бис(триметилсилил)амин)

ИПС – изопропиловый спирт

CVD - химическое осаждение из газовой фазы

PECVD – плазмостимулированное химическое осаждение из газовой фазы

PVD – физическое осаждение из газовой фазы

RPCVD - химическое осаждение из газовой фазы с разделением зоны возбуждения плазмы и зоны роста

UVCVD - химическое осаждение из газовой фазы с возбуждением газовой фазы ультрафиолетовым излучением

LPCVD - химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении

HWCVD - химическое осаждение из газовой фазы с возбуждением газовой фазы на горячей проволоке

КТА - комплексный термический анализ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния света

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

EXAFS - спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ВИМС - методы масс-спектрометрии вторичных ионов

АСМ – атомно-силовая микроскопия

RMS - среднеквадратичная шероховатость поверхности

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

EDX – энергодисперсионная спектроскопия

SAED - электронная дифракция на отдельных участках

SAXS – малоугловое рентгеновское рассеяние

РФА СИ - рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения

ШЗЗ – ширина запрещенной зоны

МДП структура – структура металл/диэлектрик/полупроводник

ВФХ – вольт-фарадная характеристика

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Пленки на основе соединений системы кремний – азот – углерод – водород обладают совокупностью уникальных свойств. Высокие значения прозрачности в видимой и инфракрасной областях спектра, твердости, химической инертности, низкие значения диэлектрической проницаемости делают эти материалы важными для применения в ряде отраслей науки и техники. Тонкие аморфные пленки гидрогенизированного карбида SiC_xH и карбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$, содержащие в структуре связанный водород, могут использоваться в микроэлектронике как диэлектрические слои в интегральных микросхемах, диффузионные маски, слои с переменной шириной запрещенной зоны в технологиях полупроводниковых устройств, а также как оптические покрытия. Пленки SiC_xN_y могут найти применение как упрочняющие, пассивирующие, коррозионностойкие защитные и другие покрытия.

Одним из современных и активно развиваемых способов получения пленочных материалов является метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition - CVD) с различными типами активации газовой фазы. Плазмостимулированное химическое осаждение из газовой фазы (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – 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). Совокупность их свойств, таких как относительная простота синтеза и очистки, высокая летучесть при достаточно низких температурах и стабильность при хранении, обуславливает широкое применение кремнийорганических соединений в процессах CVD. Их применение для синтеза пленок системы кремний – азот – углерод - водород позволяет исключить из состава реакционной смеси взрывоопасные газы, такие как SiH_4 и CH_4 . Кроме того, использование КОС дает ряд преимуществ: наличие в исходной молекуле фрагментов с готовыми связями между элементами Si, C и N, входящих в состав пленки, позволяет снизить температуру синтеза и ингибировать образование зерен графита; заданное соединением соотношение элементов позволяет управлять химическим составом получаемых пленок; использование КОС различных классов (силазаны, аminosиланы и др.) и введение различных добавочных газов позволяет варьировать структуру и состав пленок в широких пределах, что важно для создания пленок и покрытий с требуемыми функциональными свойствами. Выбор летучих кремнийорганических соединений достаточно широк, однако до сих пор

остается не ясным влияние дизайна молекулы исходного соединения на состав и функциональные характеристики получаемых пленок.

При создании процессов CVD и выборе условий синтеза пленок особую важность приобретает изучение термической стабильности, летучести и процессов сублимации исходных соединений.

Метод термодинамического моделирования процессов образования фаз из конкретных исходных соединений является полезным при выборе экспериментальных условий, поскольку позволяет оценить условия осаждения пленок необходимого состава.

Таким образом, комплексное изучение процессов синтеза пленок системы кремний – углерод – азот – водород из различных классов КОС, включающее в себя характеризацию физико-химических свойств соединений-предшественников, термодинамическое моделирование процессов образования фаз в системе Si–C–N–H, а также проведение экспериментов при варьировании условий синтеза в широком диапазоне с целью установления общих корреляций в ряду «состав – структура – свойства» для контролируемого получения материала со следующими характеристиками – высокой твердостью, оптической прозрачностью, диэлектрическими свойствами, барьерными свойствами против диффузии меди – является актуальной задачей.

Цель работы. Исследование физико-химических свойств летучих кремнийорганических предшественников класса дисилазанов и органилсиланов, плазмохимический синтез пленок системы Si–C–N–H, определение зависимостей их элементного состава и химического строения от условий синтеза и типа используемого предшественника, исследование влияния химического состава пленок на их функциональные свойства, а также определение перспективных направлений их использования.

В соответствии с поставленной целью **задачами** диссертации были следующие фундаментальные исследования:

- характеризация 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 плазмостимулированного химического осаждения

из газовой фазы в широком интервале температур синтеза с использованием различных дополнительных газов (He, NH₃) из исходных пленкообразующих веществ, относящихся к различным 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, энергодисперсионного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, определение толщины и морфологии пленок с использованием методов эллипсометрии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии, а также структуры – методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

- исследование зависимости функциональных характеристик пленок – электрофизических, оптических и механических свойств; исследование стабильности элементного состава и функциональных характеристик пленок SiC_xN_y:H и a-SiC_x:H во времени.

Научная новизна работы. Охарактеризованы новые жидкие кремнийорганические предшественники процессов CVD – бис(триметилсилил)*этиламин*, бис(триметилсилил)*фениламин* и триметилфенилсилан, исследована их летучесть (температурная зависимость давления насыщенного пара и термодинамические параметры процесса испарения) и стабильность состава паров в интервале температур 25-300°C.

Впервые проведено термодинамическое моделирование состава образующихся в системе Si-C-N-H фаз из исходных смесей, содержащих бис(триметилсилил)*этиламин*, бис(триметилсилил)*фениламин* и триметилфенилсилан.

Впервые разработаны методики синтеза пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y) из смесей кремнийорганического соединения (бис(триметилсилил)*этиламина*, бис(триметилсилил)*фениламина* или триметилфенилсилана) с гелием (или аммиаком) методом PECVD. Изучено влияние дизайна молекулы соединения-предшественника, состава исходной газовой смеси, температуры осаждения на скорость образования пленки, химическое строение и элементный состав осаждаемых слоев.

Установлены закономерности изменений химического строения и элементного состава пленок SiC_x:H (SiC_x) и SiC_xN_y:H (SiC_xN_y) в зависимости от условий осаждения (состава исходной газовой смеси, температуры осаждения) и природы исходного кремнийорганического соединения.

Установлены закономерности изменения оптических свойств пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) в зависимости от условий осаждения. Получены пленки со значениями показателя преломления и ширины запрещенной зоны, изменяющимися в широком диапазоне – от 1,55 до 2,20 и от 1,0 эВ до 5,1 эВ, соответственно. Установлены закономерности изменения спектров пропускания структур $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) / SiO_2 и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) / SiO_2 в зависимости от условий осаждения. Определено влияние каждого из параметров процесса (природа исходного кремнийорганического соединения, температура осаждения, состав исходной газовой смеси) на показатель преломления, ширину запрещенной зоны и прозрачность пленок.

Установлена корреляция между условиями синтеза, составом осаждаемых пленок и их диэлектрическими свойствами. Получены пленки с минимальным коэффициентом диэлектрической проницаемости до 2,9 при использовании фенилсодержащих соединений в качестве предшественников. Показано, что пленки $\text{SiC}_x\text{:H}$, полученные из триметилфенилсилана, являются перспективными барьерами, препятствующими диффузии меди.

Установлены закономерности изменения механических свойств в зависимости от условий осаждения пленок, их состава и строения. Получены аморфные пленки, обладающие твердостью 14-21 ГПа.

Определена стабильность состава и свойств пленок в по отношению к условиям окружающей среды (кислород и влага воздуха).

Практическая значимость. Применение кремнийорганических соединений в качестве исходных веществ в технологиях CVD для получения пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) невозможно без знаний термодинамических свойств этих веществ. Полученные в работе данные о температурной зависимости давления пара бис(триметилсилил)этиламина, бис(триметилсилил)фениламина и триметилфенилсилана и термодинамические характеристики процессов испарения важны для разработки технологических процессов получения пленок.

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 $\text{Si}_{0,05-0,2}\text{C}_{0,6-0,8}\text{N}_{0,1-0,2}\text{:H}$ и $\text{Si}_{0,05-0,1}\text{C}_{0,9-0,95}\text{:H}$, обладающих низким значением диэлектрической проницаемости, низкой пористостью, и 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, меняющимся в диапазоне 1,3-1,6, что открывает перспективы его применение в приложениях фотоники, а сочетание этого с высокой прозрачностью получаемых пленок в области выше $\lambda > 750$ нм делает интересным их применения в оптическом приборостроении.

На защиту выносятся:

- результаты исследования температурной зависимости давления насыщенного пара и его стабильности при испарении жидких кремнийорганических соединений бис(триметилсилил)фениламина и триметилфенилсилана в диапазоне температур 25-300°C, а также термодинамические параметры процессов парообразования;
- 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 участием бис(триметилсилил)этиламина, бис(триметилсилил)фениламина и триметилфенилсилана в качестве исходных веществ;
- 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 кремний – азот – углерод – водород 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.

Личный вклад автора. Поиск, анализ и обобщение литературы были проведены автором самостоятельно. Основу диссертации составляют экспериментальные исследования, большая часть которых выполнена лично автором или при его непосредственном участии. Лично автором были 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 были проведены соискателем самостоятельно, либо совместно с соавторами. 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 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 (Болгария, 2013), TU-SBRAS-FEBRAS-ISTC Seminar «Semiconductor – Problems of preparation and characterization of functional materials» (Япония, 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 (Япония, 2013), Spring Meeting of European Material Research Society (Франция, 2014), XII International Conference on Nanostructured Materials (Москва, 2014), 9 семинаре СО — УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2014).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК (1 – в международном, 2 – в российских), 16 тезисов докладов в материалах конференций.

Структура и объем 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 наименований) и приложения.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химические свойства и области применения пленок карбонитрида кремния

Интерес к исследованию материалов с общим названием «карбонитрид кремния» связан с разнообразием свойств, зависящих от стехиометрии и структуры получаемого вещества. Проявление тех или иных свойств пленками карбонитрида кремния обусловлено различным окружением атомов Si, C и N. Стоит отметить, что свойства карбонитрида кремния являются отличными от проявляемых закристаллизованной смесью Si_3N_4 -SiC. Пленки карбонитрида кремния показали великолепные механические характеристики, такие как высокие значения твердости и модуля Юнга и низкий коэффициент трения. [1-15]. Методом лазерной абляции удалось получить пленки с твердостью до 42 ГПа [16]. Методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы (PECVD) на кремниевых подложках были получены микрокристаллы карбонитрида кремния размером до 30 мкм в форме гексагональных колончатых структур. Состав кристаллической фазы менялся от $\text{Si}_{0,08}\text{C}_{0,42}\text{N}_{0,50}$ до $\text{Si}_{0,25}\text{C}_{0,42}\text{N}_{0,50}$. С помощью скрэтч-тестов было установлено, что твердость этого материала сравнима с твердостью кубического нитрида бора [17]. Карбонитрид кремния также продемонстрировал устойчивость к окислению на воздухе вплоть до температуры 1600°C. [18]. В работах [19-23] исследованы диэлектрические свойства пленок карбонитрида кремния. В [23] показана возможность получения пленок карбонитрида кремния со значением диэлектрической проницаемости до 3. Кроме того, у этого материала были обнаружены улучшенные оптические свойства: высокие значения оптической ширины запрещенной зоны (3-4 эВ) и коэффициента пропускания (λ до 95 %) [24-31], фоточувствительность в УФ-области света [27], что позволит использовать его в качестве материала в высокотемпературных приложениях УФ-детектирования. В работе [32] были изучены пленки карбонитрида кремния, синтезированные из смеси гексаметилдисилазана и аммиака, для применения в качестве молекулярных сит для разделения H_2 и He. Пленки карбонитрида кремния являются перспективным материалом для люминесцентных приложений [33-37]. В работе [24] были продемонстрированы пассивирующие свойства этого материала. Авторами работы [38] пленки карбонитрида кремния изучены как защитные антиотражающие покрытия для солнечных элементов. В работах [39-40] пленки карбонитрида кремния были использованы в качестве масок селективного травления кремниевой пластины для получения кремниевых мембран. Однако широкого практического применения

эти материалы пока не получили из-за проблем, связанных с синтезом пленок с заданными составом и структурой.

Интерес к карбонитриду кремния усилился в 90-х годах в связи с попытками получить соединение углерода с азотом. В 1989 г Lui и Cohen на основании теоретических расчетов предположили, что нитрид углерода C_3N_4 со структурой $\beta-Si_3N_4$ может проявлять твердость, близкую или даже превосходящую твердость алмаза [41]. Результаты этого расчета привели к тому, что усилия многих ученых были направлены на синтез этого соединения во всех возможных формах (объемный материал, покрытия, тонкие пленки и т.д.). В результате, было установлено, что нитрид углерода CN_x возможно получить лишь в пленочном виде на подложках кремния [42-45]. Однако дальнейшие исследования показали, что полученные пленки не являются бинарным соединением, а содержат в своем составе довольно большое количество атомов кремния. В работе [46] продемонстрировано, что пленка CN_x , выращенная на кремниевой подложке, содержит до 48 ат. % Si. Авторами также был обнаружен градиент концентрации Si по толщине, такой, что по мере удаления от подложки содержание кремния уменьшалось. Достигая 100 нм, пленка переставала расти, независимо от продолжительности времени синтеза, в приповерхностном слое кремния обнаружено не было. В [47] было подтверждено, что введение даже небольшой концентрации атомов кремния в реакционную зону способствует осаждению пленок с повышенным содержанием азота, соотношение элементов в пленке составляет $C/N=3/4$. Таким образом, показано, что введение кремния не только необходимо для роста пленок, но также важно для образования пленок со стехиометрией, близкой к C_3N_4 .

Синтез пленок, содержащих фазу SiCN, также является непростой задачей. В 1995 г. был выпущен обзор [48], в котором указывается, что в системе Si-C-N не существует стабильных тройных соединений. Введение углерода в нитрид кремния является трудной задачей. Так, углетермическая нитридизация оксида кремния – это известный способ получения порошков нитрида кремния [49]. В работе [50] было продемонстрировано, что углерод не входит в состав пленок при использовании смеси $CH_4/SiH_4/N_2$ даже при соотношении компонентов газовой смеси $CH_4:SiH_4 = 150:1$ ($T=750$ °C). Однако данную проблему удалось решить несколькими способами. Синтезировать керамику SiC_xN_y удалось, применяя полимерные предшественники – полиорганосилазаны, содержащие связи между всеми тремя элементами Si, C и N. Два следующих метода используются для синтеза тонких пленок. Первый – одновременное распыление кремниевой и углеродной мишеней в токе азотсодержащих газов (методы физического осаждения из газовой фазы). Второй метод – химическое осаждение из газовой фазы

с использованием различных реакционных смесей. Ниже дано подробное рассмотрение обоих подходов.

1.2. Методы синтеза пленок карбонитрида кремния

Для синтеза тонких ($d < 1$ мкм) пленок SiC_xN_y используется ряд методов. Среди них особенно распространены методы **физического осаждения из газовой фазы (PVD)**, к которым относятся магнетронное распыление, лазерная абляция и др., и **химического осаждения из газовой фазы (CVD)** с различным типом активации газовой фазы: плазменная (PECVD), в частности, с разделением зоны возбуждения плазмы и зоны роста (RPCVD), ультрафиолетовым излучением определенной длины волны (UVCVD), термическая активация (LPCVD), в том числе, на горячей проволоке (HWCVD).

1.2.1. Физические методы синтеза

Использование метода лазерной абляции позволяет получать пленки в метастабильных состояниях, обладающих иными свойствами по сравнению с пленками, осажденными в равновесных процессах [51]. В работе [52] показано, что варьированием основных параметров процесса (температура синтеза, соотношение элементов в материале мишени, скорость потока дополнительного газа) удается сильно изменять характеристики роста, состав и свойства получаемых пленок. В работе [16] методом лазерной абляции удалось получить гладкие аморфные пленки с высокой твердостью – до 42 ГПа.

Метод магнетронного и ионно-лучевого распыления чаще применяют для получения твердых покрытий. Применение метода магнетронного распыления позволяет получать пленки практически любого состава, поскольку в качестве источника элементов используются различные мишени (Si, SiC, графит) и дополнительные газы N_2 , C_2H_2 , Ar, SiCl_4 , C_3H_8 , SiH_4 , CH_4 и др. [53-56]. В работах [57-58] было показано, что тип используемой плазмы (плазма прямого разряда, радиочастотная) влияет на состав и структуру пленок и их устойчивость к окислению. При использовании радиочастотной плазмы удается получить стабильные пленки, содержащие связи между всеми элементами Si, C и N^1 . Варьирование мощности радиочастотной плазмы также позволяет изменять структуру и свойства пленок. В работе [59] было показано, что при увеличении мощности используемой плазмы вместе с ростом содержания связи Si-N (sp^3 - sp^2 гибридизация)

¹ Следует отметить, что поскольку пленки SiC_xN_y , в основном, являются аморфными, для характеристики их строения используют данные о типах присутствующих в них связей.

и уменьшением C–N (sp^2 - sp^2 гибридизация) происходит увеличение твердости пленок. В работе [53] было изучено влияние мощности плазмы на оптические свойства. Показано, что при увеличении мощности плазмы, осаждаемые пленки демонстрируют меньшие значения ширины запрещенной зоны.

Отсутствие водорода в исходной смеси позволяет получать пленки карбонитрида кремния, не содержащие в своем составе водород, что при невысоких температурах синтеза невозможно добиться, применяя химические методы синтеза. С одной стороны, это является достоинством, поскольку такие пленки часто проявляют хорошие механические характеристики, например, пленку карбонитрида кремния с твердостью 42 ГПа удалось получить методом магнетронного распыления [60]. С другой стороны, как будет показано ниже, пленки, полученные методом магнетронного распыления, не проявляют ни высоких значений ширины запрещенной зоны, ни хороших электрофизических свойств [49,53]. Основными связями, присутствующими в пленках, полученных магнетронным распылением, являются связи Si–C, что объясняется использованием в большинстве экспериментов мишени SiC в качестве источника кремния и углерода [33,59,61]. Образование связей Si–N наблюдается при использовании отдельных мишеней-источников кремния и углерода и дополнительных азотсодержащих газов [62-63]. Применение метода PVD позволяет гораздо проще синтезировать пленки, содержащие связь между азотом и углеродом [64-65] по сравнению с методом CVD. В работе [66] показано, что увеличение давления азота в реакторе приводит к росту содержания связей C=N, C=C, C≡N в пленках. В работах [59,61] были синтезированы образцы, содержащие одновременно связи C(sp^3)-N и Si-C (sp^3).

Причинами, делающими метод магнетронного распыления привлекательным, являются его низкая стоимость и высокая адгезия синтезируемых пленок к подложке [67]. Среди недостатков метода можно выделить ограничение по форме и рельефу используемой подложки. Методом магнетронного напыления однородные пленки возможно наносить лишь на гладкие поверхности, данный метод не позволяет наносить покрытие на поверхности сложной формы. Кроме того, пленки карбонитрида кремния, осаждаемые методом магнетронного напыления, быстро окисляются на воздухе даже при комнатной температуре [62]. Причиной такого поведения авторы предполагают наличие нанопористой структуры у синтезированных этим методом пленок. На основании приведенных в статье экспериментальных данных можно предположить, что окисление пленок происходит с образованием оксида кремния.

Метод ионной имплантации достаточно редко применялся для синтеза пленок карбонитрида кремния. В работах [68-69] исследовалась имплантация азота в карбид

кремния при комнатной температуре. Было обнаружено, что имплантация азота в SiC приводит к образованию SiC_xN_y . При введении большого количества азота в карбид кремния обнаруживалось образование как аморфной, так и нанокристаллической фаз [70-71]. В работе [72] была показана возможность более полного замещения углерода азотом в процессе имплантирования атомов азота в SiC при высоких температурах. Авторами работы [73] было обнаружено образование нанокристаллитов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в поликристаллическом $\beta\text{-SiC}$ после проведения имплантации азота при 1100°C . Ионная имплантация азота при комнатной температуре в пленки состава 70% SiC-C также приводила к образованию SiC_xN_y [74]. В статье [71] методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что при имплантации азота в SiC происходит образование нанокристаллитов Si_3N_4 / Si_2CN_4 в результате замещения углерода атомами азота и аморфной графитовой компоненты. Замещение углерода атомами азота наблюдали ранее в работе [75].

1.2.2. Химические методы синтеза

Метод CVD в различных вариациях широко применяется для синтеза тонких (до 1 мкм) пленок. По сравнению с физическим напылением этот метод позволяет получать более равномерные покрытия, в том числе, на изделиях сложной формы. Кроме того, он позволяет достигать высоких скоростей роста, что становится определяющим фактором при необходимости нанесения покрытия толщиной несколько микрон. Только метод CVD позволяет получать как аморфные, так и нанокристаллические пленки, в то время, как методами PVD можно получить, как правило, аморфные пленки различного состава. Применение химических методов осаждения из газовой фазы, в отличие от физических, позволяет получать пленки гидрогенизированного карбонитрида кремния. Пленки карбонитрида кремния, полученные из смеси $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4 + \text{NH}_3$ в работе [76], оказались гладкими, гомогенными, химически инертными, трибологически устойчивыми, и одновременно, богатыми водородом, благодаря чему происходит пассивация оборванных связей и улучшение оптических характеристик. Это является важным фактором для использования их в оптоэлектронике. Однако, в большинстве случаев пленки карбонитрида кремния, полученные методом CVD, содержат примесь кислорода, причем, его содержание зависит от условий синтеза. Причинами, обуславливающими присутствие кислорода в пленках, может быть как относительно невысокий вакуум в экспериментальной установке, так и окисление поверхности пленки после ее синтеза. В работе [77] было показано, что при введении аммиака количество кислорода в пленке

увеличивается с ростом содержания аммиака в составе исходной смеси. Причиной такого поведения может являться высокое содержание кислорода в аммиаке вследствие образования азеотропной смеси аммиак – вода.

Наиболее ранние работы посвящены синтезу пленок карбонитрида кремния методом CVD с термической активацией. В работах [78-79] синтез пленок системы Si-C-N осуществляли путем нагревания смеси SiO_2 и C в токе азота. Полученные таким способом пленки обладали составом $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$ и $\text{Si}_3\text{C}_3\text{N}$, соответственно. В 1977 был получен патент [80] на синтез пленок карбонитрида кремния из смеси $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{CH}_4$. Данные пленки содержали от 0,1 до 5 вес. % углерода.

При применении методов CVD с использованием многокомпонентных смесей газов часто не удается синтезировать пленки с высоким содержанием углерода. Так, в работе [76] увеличение содержания аммиака и силана в составе газовой смеси приводило к увеличению содержания элементов Si и N в пленке. Напротив, изменение концентрации метана не влияло на содержание углерода в составе пленки. В работе [81] методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии было показано, что в пленках карбонитрида кремния, полученных при синтезе из смеси газов ($\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{SiH}_4$), первая координационная сфера атомов кремния всегда вмещает атомы азота и кислорода, но не атомы углерода. Авторами [82] для объяснения данного факта был проведен расчет методом *ab initio* и показано, что локальная атомная структура Si-N=C обладает меньшей полной энергией, чем структура Si-C=N. В работах авторов [50,83-84] было показано, что использование водорода в реакционной смеси позволяет увеличивать содержание C в пленке в случае использования метана в качестве источника углерода. Авторы объясняют данное наблюдение низкими кинетическими константами диссоциации CH_4 , которые на 10 порядков ниже, чем в случае развала SiH_4 . Введение дополнительного водорода позволяет осуществлять разложение метана по более энергетически выгодному пути. В статье [50] было показано, что при использовании исходной смеси состава $\text{CH}_4/\text{SiH}_4/\text{N}_2$ углерод не входит в состав пленок даже при соотношении компонентов газовой смеси $\text{CH}_4/\text{SiH}_4 = 150/1$. В работе [85] пленки, синтезированные из смеси $\text{SiCl}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$, содержали уже до 10 вес. % C. Однако, в работе [84] было показано, что введение водорода в исходную смесь приводит также и к образованию в пленках графита, отрицательно влияющего на физические свойства получаемого материала.

Другим способом увеличения содержания углерода являлось использование соединений-предшественников с разветвленным строением молекулы и содержащих связи Si-C – органосиланов. Осаждающиеся при этом пленки уже являлись отдельным соединением промежуточного состава карбонитрида кремния, а не смесью фаз. Особенно

важно использование таких реагентов (HSiMe_3 , HSiEt_3) при проведении синтеза при атмосферном давлении [86]. В работе [87] были получены пленки с преимущественным содержанием связи Si–C состава SiC_xN_y , где соотношение $x/(x+y)$ достигало значения 0,67. Авторами было показано, что данное соединение является не просто смесью фаз SiC и Si_3N_4 , но более сложным веществом, включающим фрагменты $\text{Si}(\text{C}_{4-n}\text{N}_n)$. Пленки состава $\text{Si}_{1-x-y}\text{C}_x\text{N}_y$ кубической структуры были получены из смеси $\text{SiH}_3\text{CH}_3 + \text{NH}_3 + \text{SiH}_4 + \text{H}_2$ [88]. В работе [89] из смеси полидиметилсилан + $\text{NH}_3 + \text{Ar}$ были получены пленки с содержанием азота от 0 до 27 ат. %, и исследовано, как на структуру и свойства пленок влияет содержание азота.

Основным недостатком метода CVD является необходимость использования высоких температур для осуществления процесса осаждения и получения пленок SiC_xN_y с наилучшими механическими характеристиками [16]. Использование плазмы для дополнительной активации процесса является одним из способов обойти эту проблему и снизить температуру синтеза. В частности, процесс PECVD позволяет выращивать однородные пленки SiC_xN_y при скоростях роста до нескольких десятков нанометров в минуту при достаточно низких температурах (100-400°C) [90-92]. Сильное влияние на состав и свойства получаемого материала оказывает частота генерации плазмы. В работе [93] проводили синтез пленок карбонитрида кремния из смеси $\text{HSiMe}_3 + \text{N}_2 + \text{Ar}$ с использованием среднечастотной, радиочастотной и микроволновой плазмы. Увеличение частоты генерации плазмы способствовало осаждению пленок с высоким содержанием азота, что в свою очередь, приводило к увеличению твердости и модуля Юнга. Однако авторами предположено, что при изменении частоты генерации плазмы наиболее существенное влияние на механические характеристики пленок оказывает не элементный состав осаждаемых пленок, а их плотность и качество поверхности, зависящее от бомбардировки растущей поверхности пленок частицами в процессе синтеза. В работе [17] методом ECRCVD из смеси $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{SiH}_4$ были получены аморфные и поликристаллические пленки карбонитрида кремния. Методом Оже-спектроскопии был определен элементный состав кристаллитов, и на основании этих данных было предположено, полученные кристаллы являются не смесью фаз SiC + Si_3N_4 или $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$, а промежуточным соединением состава $(\text{Si}, \text{C})_3\text{N}_4$.

В последнее время большое внимание уделяется новому методу – химическому осаждению из газовой фазы с высокотемпературной активацией на горячей проволоке HWCVD [94]. Он привлекает внимание как относительно недорогой и безопасный метод, применяемый для получения пленок при низких температурах, который в перспективе может заменить PECVD [84,95-97]. Однако, несмотря на свою экономическую привлекательность,

он имеет ряд серьезных недостатков. Так, в [91] было показано, что пленки, выращенные методом HWCVD из смеси $C_2H_4 + SiH_4 + NH_3$, имеют островковую структуру. Это является большим ограничением для использования данной методики в технике, в то время как метод PECVD в тех же прочих условиях синтеза позволяет получать пленки с гладкой поверхностью.

Осаждение пленок методом PECVD позволяет заменить многокомпонентные газовые смеси, традиционно включающие небезопасные газы (CH_4 , SiH_4 , NH_3) на мономолекулярные предшественники более сложного состава. Использование кремнийорганических соединений, в составе которых уже имеются готовые фрагменты, содержащие связи между всеми элементами системы – Si, C, N – позволяет облегчить формирование пленок, содержащих одновременно связи Si–C и Si–N. Основные моменты формирования пленок с использованием мономолекулярных кремнийорганических предшественников будут рассмотрены ниже.

1.3. Синтез пленок карбонитрида кремния методом CVD из кремнийорганических предшественников

Для синтеза пленок карбонитрида кремния довольно широко применяется метод плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы (PECVD) с использованием различных азотсодержащих кремнийорганических предшественников. Данный метод позволяет избежать использования таких взрывоопасных и токсичных соединений, как силан и метан.

К соединениям, используемым в процессах CVD в качестве предшественников, предъявляется ряд требований [98]. Среди них особенно важными являются:

- устойчивость соединения-предшественника при комнатной температуре;
- низкая температура испарения предшественника и высокое давление его насыщенного пара;
- стабильность насыщенного пара при низких температурах (т.е. вещество не должно разлагаться или вступать в химические реакции при температурах испарения);
- подходящая скорость роста пленок: для тонких пленок – низкие скорости роста (полупроводниковые приложения), для толстых – высокие (различные типы покрытий);
- низкая токсичность, воспламеняемость. Особенно важен данный параметр при крупнотоннажном производстве;
- коммерческая доступность, низкая стоимость, высокая чистота, что особенно важно для полупроводниковых приложений.

Для синтеза пленок карбонитрида кремния также важным является присутствие всех элементов в составе предшественника (Si, C, N) и наличие связей между ними. Регулируя

соотношение элементов в исходном веществе и типы присутствующих связей, становится возможным задавать состав, структуру, а значит, и свойства осаждаемых пленок.

Общее число соединений, исследовавшихся в качестве предшественников для получения пленок карбонитрида кремния, довольно ограничено (табл. 1). Они принадлежат к классам силанов, аминсиланов, гидразинсиланов и карбодиимидов и имеют различное соотношение атомов Si, C и N и различные типы химических связей.

Т а б л и ц а 1

Соединения-предшественники, использовавшиеся для получения пленок SiC_xN_y методом CVD, их элементный состав и типы присутствующих связей

Название соединения	Формула	Количество атомов в молекуле				Типы присутствующих связей	Ссылки
		Si	C	N	H		
Силаны							
Тетраметилдисилазан	(Me ₂ HSi) ₂ NH	2	4	1	13	Si-H, Si-C, Si-N, N-H, C-H	[99-104]
Гексаметилдисилазан	(Me ₃ Si) ₂ NH	2	6	1	19	Si-C, Si-N, N-H, C-H	[8,20,28-29,101,105-116]
Гексаметилцикло-трисилазан	(Me ₂ Si-NH) ₃	1	1	2	6	Si-C, Si-N, N-H, C-H	[117]
Этилсилазан	(EtHSi-NH) _n	1	2	1	7	Si-C, Si-N, N-H, C-H, C-C	[118]
Метилсилазан	(MeHSi-NH) _n	1	1	1	5	Si-C, Si-N, N-H, C-H	[119]
Бром-гексаметилдисилазан	(Me ₃ Si) ₂ NBr	2	6	1	18	Si-C, Si-N, N-Br, C-H	[92]
Аминсиланы							
Метилтрис(диметиламино)-силазан	MeSi(NMe ₂) ₃	1	7	3	21	Si-C, Si-N, C-N, C-H	[120-121]
Трис(диметиламино)силазан	HSi(NMe ₂) ₃	1	6	3	19	Si-C, Si-N, Si-H, C-N, C-H	[122-124]
Трис(диэтиламино)силазан	HSi(NEt ₂) ₃	1	12	3	31	Si-C, Si-N, Si-H, C-N, C-C, C-H	[106]
Бис(диметиламино)-диметилсилазан	Me ₂ Si(NMe ₂) ₂	1	6	2	18	Si-C, Si-N, C-N, C-H	[120,125-127]
Бис(диметиламино)-метилсилазан	MeHSi(NMe ₂) ₂	1	5	2	16	Si-C, Si-N, Si-H, C-N, C-H	[90,128]
Бис(диметиламино)-метилвинилсилазан	MeVySi(NMe ₂) ₂	1	7	2	18	Si-C, Si-N, C-N, C-H, C=C	[129]

Диметиламино-триметилсилан	$\text{Me}_3\text{Si-NMe}_2$	1	5	1	15	Si-C, Si-N, C-N, C-H	[120]
Диметиламино-диметилсилан	$\text{Me}_2\text{Si-NMe}_2$	1	4	1	12	Si-C, Si-N, Si-H, C-N, C-H	[130-132]
Диметиламиносилан	$\text{H}_2\text{Si-NMe}_2$	1	2	1	8	Si-N, Si-H, C-N, C-H	[129]
Гидразиносиланы							
Диметилгидразино-диметилсилан	$\text{Me}_2\text{HSi-NHNMe}_2$	1	4	2	14	Si-C, Si-N, Si-H, N-N, N-H, C-N, C-H	[19,133-134]
Бис(диметилгидразино)-диметилсилан	$\text{Me}_2\text{Si(NHNMe}_2)_2$	1	6	4	20	Si-C, Si-N, C-N, N-N, N-H, C-H	[19,133-134]
Карбодимиды							
Бис(триметилсиллил)-карбодимид	$\text{Me}_3\text{SiN=C=NSiMe}_3$	1	3.5	1	9	Si-C, Si-C, C=N, C-H	[135]

Крайне важной является задача исследования предшественников с точки зрения процессов сублимации и испарения, определяющих давление насыщенного пара соединения, а также стабильности предшественника при температурах, обеспечивающих его рабочее давление. Наиболее часто используемыми методами характеристики термических свойств соединений-предшественников является комплексный термический анализ (КТА), совмещающий в себе дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ, и исследование разложения веществ с использованием масс-спектрометрии [136-143]. Однако для предшественников синтеза пленок карбонитрида кремния подобные исследования проводятся лишь в нескольких лабораториях, в частности, в ИНХ СО РАН. Поскольку кремнийорганические соединения являются легколетучими, метод КТА не позволяет зафиксировать температуры разложения веществ и может использоваться лишь для их качественной характеристики. Более подходящим методом для детального исследования таких веществ является измерение давления насыщенного пара статическим тензиметрическим методом с использованием стеклянного мембранного нуль-манометра [144-146]. В табл. 2 приведены температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические параметры процессов испарения некоторых кремнийорганических соединений [147]. Стоит отметить, что все исследованные соединения являются летучими при комнатной температуре.

Температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические характеристики процессов испарения для некоторых кремнийорганических соединений

Вещество	$\ln P$ (атм.) = $A - B/T(K)$		P (мм рт. ст.) при $T_{\text{комн}} = 298\text{K}$	$\Delta H_{\text{исп}}$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{\text{исп}}$ Дж/мольК	T , °С
	A	B				
$\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$	11,23	4462	18,2	$37,1 \pm 0,2$	$93,4 \pm 0,4$	23 - 99
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$	10,22	4788	2,2	$39,8 \pm 0,4$	$85,0 \pm 0,7$	17 - 137
Me_3SiNHAl	10,93	4221	30,2	$35,1 \pm 0,2$	$90,8 \pm 0,4$	23 - 90
Me_3SiNHPh	11,58	5528	0,73	46 ± 1	96 ± 2	39 - 179
$\text{HSi}(\text{NEt}_2)_3$	11,47	5843	0,23	$48,6 \pm 0,3$	$95,4 \pm 0,5$	44 - 233
$\text{MeSi}(\text{NEt}_2)_3$	10,50	5112	1,0	42 ± 1	87 ± 2	43 - 156
$\text{MeHSi}(\text{NEt}_2)_2$	10,90	4975	2,35	$41,3 \pm 0,2$	$90,7 \pm 0,5$	40 - 184
$\text{Si}(\text{NEt}_2)_4$	10,26	5427	0,27	$45,1 \pm 0,4$	$85,3 \pm 1$	67 - 217
$\text{BrN}(\text{Me}_3\text{Si})_2$	11,49	5137	2,5	$42,7 \pm 0,4$	$95,5 \pm 1$	38 - 136
$\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	11,44	5474	0,76	$45,5 \pm 0,2$	$95,1 \pm 0,4$	20 - 178

Механизм реакций, протекающих при осаждении пленок карбонитрида кремния, определяется энергиями связи между атомами в определенном соединении-предшественнике. Некоторые значения энергии связи для кремнийорганических соединений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Энергии некоторых связей в кремнийорганических соединениях по [89,148-155]

Связь	Энергия связи, кДж/моль
Si-H (сред.)	313-322
$\text{H}_3\text{Si-H}$	378
$\text{Me}_x\text{H}_{3-x}\text{Si-H}$	375-379
$\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{-H}$	360
$\text{PhH}_2\text{Si-H}$	369
Si-C (сред)	318
Si-Ph	310
Si-Me	314
Si-Et	250
Si-Pr	239
Si-Bu	218
Si-N	333-355
Si-Si (сред)	222-226
$\text{H}_3\text{Si-SiH}_3$	309
$\text{Si}_2\text{H}_5\text{-SiH}_3$	297
$\text{Si}_2\text{H}_5\text{-Si}_2\text{H}_5$	284
$\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$	336
Si-O (сред)	464

Связь	Энергия связи, кДж/моль
C-H	411-460
$\text{H}_3\text{C-H}$	438
$\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{-H}$	367
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-H}$	415
C-C	334-346
C=C	611-682
C≡C	606-836
C-N	305

Связь	Энергия связи, кДж/моль
N-H	386-391
N-N	161-167
N=N	418
H-H	432

При использовании кремнийорганических предшественников в процессах CVD можно выделить следующие общие черты механизма формирования пленок.

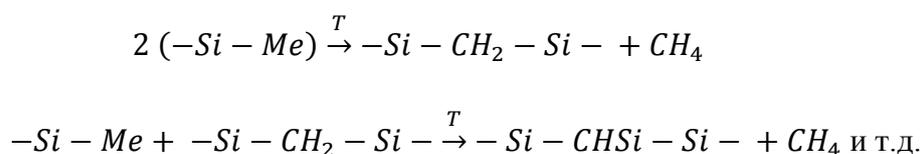
1. На первой стадии происходит разрыв наиболее слабых связей, присутствующих в молекуле предшественника (Si–H, Si–Si). В случае химического осаждения с разделением зон осаждения и возбуждения плазмы (RPCVD) с активацией водородом эта стадия является определяющей. Об этом свидетельствует факт отсутствия роста пленки в тех случаях, когда в качестве исходного вещества используется кремнийорганическое соединение, не содержащее связей Si–Si и Si–H. В работе [156] было продемонстрировано, что скорость роста пленок карбонитрида кремния в этих процессах пропорциональна доли связей Si–Si и Si–H. В работе [86] также в качестве первой стадии механизма формирования пленок предполагается разрыв связи Si–H в триэтилсилане.

2. При использовании аммиака или смеси N₂ / H₂ в качестве газа-активатора происходит образование новых связей Si–N (часто в составе водородсодержащих фрагментов Si–NH–Si или Si–NH–C [103]). Авторами [122] было продемонстрировано методом оптической эмиссионной спектроскопии, что именно осколочные частицы NH являются наиболее активными в плазме и от их содержания, в частности, зависит скорость роста пленок.

3. При относительно мягких условиях синтеза (низкие температуры осаждения, низкие мощности плазмы и др.) получаемая пленка обладает полимероподобной структурой. В ее составе сохраняются основные типы связей, присутствовавших в составе исходной молекулы. Данные пленки отличает высокое содержание углерода в составе органических фрагментов исходной молекулы и, соответственно, высокое содержание водорода [124, 157].

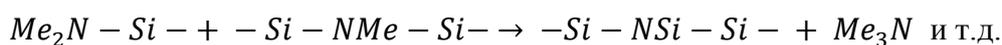
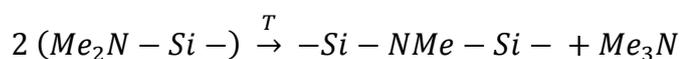
Авторами [126] также было показано, что варьирование газа-активатора (аргон, гелий) также, как и мощности плазмы и температуры синтеза, является эффективным способом изменения условий синтеза от мягких к жестким. Так, использование аргона позволяет получать пленки более «неорганической» природы с преимущественным связыванием Si–N, в то время, как применение гелия позволяет более мягко контролировать условия, не приводя к отщеплению органических групп.

4. При повышенных температурах синтеза начинает происходить разрыв связей Si–CH_x. Авторами [100,130] был предложен следующий механизм:



Эти процессы приводят к формированию пленок с высоким содержанием связей Si–C в результате сшивания фрагментов исходной молекулы и отщепления органических групп. Протекание таких реакций характерно для соединений класса силанов, которые отличает присутствие большого числа связей Si–Me. Данное наблюдение подтверждается тем, что при использовании кремнийорганических веществ, не содержащих связь Si–C, например, трис(диметиламино)силана, конечные пленки также не содержат связь Si–C [122].

Напротив, для соединений класса аминсиланов, образование неорганической матрицы происходит по пути образования связей Si–N. Группы SiNMe₂, входящие в состав этих соединений, могут участвовать в термически стимулированных реакциях конденсации, что позволяет уменьшить количество углеводородных фрагментов в составе пленки при повышенных температурах синтеза [123,130]:



Благодаря этому, соединения класса аминсиланов являются эффективными предшественниками для синтеза неорганических пленок, по составу близких к нитриду кремния [158].

Использование различных типов кремнийорганических соединений является мягким способом контроля состава осаждаемой пленки. При введении в исходных смесей с высокой концентрацией углеродсодержащих (CH₄) или азотсодержащих (N₂, NH₃) газов можно изменить состав пленки от SiC к Si₃N₄, соответственно [29]. Использование слишком мягких условий приводит к тому, что становится невозможным получение пленок карбонитрида кремния. Так, в работе [156] пленки, полученные методом RPCVD из гексаметилдисилазана, имели состав SiC_x, присутствие азота в них не было обнаружено.

5. При повышенных температурах синтеза помимо формирования неорганической матрицы, происходит образование фазы *sp*²-гибридизованного углерода. Особенно важным фактором в этом случае является содержание углерода в составе исходной молекулы. К примеру, при использовании в синтезе предшественника гексаметилдисилазана (C/Si = 3), осаждаемые пленки содержат больше нанокристаллов графита по сравнению с пленками, полученными из тетраметилдисилазана (C/Si = 2) [159]. Выделения данной фазы можно избежать, в частности, вводя, в исходную смесь азотсодержащие газы.

Что касается связи C-N (по мнению многих авторов, именно эта связь влияет на твердость получаемых пленок [61,160]), то создание условий, при которых осаждаемая пленка содержит эту связь, является сложной задачей. При использовании силановых предшественников ее образование наблюдалось лишь в небольшом интервале условий. При хранении на воздухе происходило окисление пленок, сопровождавшееся разрывом связи C-N и образованием связи C=O. Кроме того, авторами работы [120] методом оптической эмиссионной спектроскопии было показано, что хотя фрагменты CN и HCN часто присутствуют в газовой фазе, в синтезируемой пленке они могут не наблюдаться. Поэтому рядом авторов были предприняты попытки синтезировать пленки из соединений, заранее содержащих связь N-C, к числу которых относятся аminosиланы и гидразиносиланы. Аminosиланы являются в данном случае особенно привлекательными, поскольку обладают высоким соотношением N/Si, изменяющимся от 1 до 4. При этом для них характерны достаточно низкие температуры кипения (90-120 °C), что позволяет легко применять их в процессах CVD [120]. Было показано, что сохранить в составе пленки связь C-N, присутствовавшую в составе предшественника, можно лишь при достаточно мягких условиях синтеза. Так, использование водорода в исходной смеси приводило к разрыву связи N-C, в то время как пленки, синтезированные с участием гелия, содержали в себе связь N-C [161]. По представлению авторов [122], при взаимодействии с возбужденными частицами водорода, связи в кремнийорганическом соединении рвутся, однако, затем, при мягких условиях синтеза оборванные связи взаимодействуют с возбужденным азотом. Также наличие связи между углеродом и азотом зависит от содержания азота в составе исходной молекулы. Авторами [134] при осаждении пленок карбонитрида кремния из диметилгидразина H_2N-NMe_2 были получены образцы, основной связью в которых была связь C-N.

Для соединений ряда аminosиланов с различным содержанием метиламиновых групп показано, что в пленках, полученных методом PECVD при низкой мощности плазмы, наблюдается присутствие связей N-CH₃, причем количество таких групп пропорционально их количеству в исходном веществе. Однако при повышении мощности плазмы до 300 Вт эта группа полностью исчезает, о чем свидетельствует отсутствие соответствующей линии в ИК-спектрах. При этом пик, соответствующий CH_n, сохраняется, что говорит о более предпочтительном разрыве связи N-Me, чем Si-Me [120-121]. Вероятно, уменьшение содержания этой связи связано с протеканием реакции конденсации групп SiNMe₂ с выделением в качестве продукта Me₃N.

Таким образом, обзор литературы показал, что для формирования пленок, одновременно содержащих связи между кремнием, углеродом и азотом, необходимым является использование в качестве предшественников КОС, уже включающих связь Si–C. Присутствие связи Si–N в пленках может достигаться как за счет использования соединений, содержащих фрагмент Si–N, так и за счет химических взаимодействий между КОС и дополнительным азотсодержащим реагентом. Связь C–N может образовываться при синтезе пленок, однако, имеются сведения о ее нестабильности при хранении пленок, что делает необходимыми дополнительные исследования, посвященные изучению их стабильности.

1.4. Термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системе Si–C–N–(H)

Для уточнения влияния различных факторов и условий осаждения на фазовый состав получаемых пленок возможно применение метода термодинамического моделирования. В работах [162-164] представлены результаты моделирования процессов осаждения кристаллических фаз, образующихся при получении пленок SiCN из соединений системы Si–C–N–H–Cl: $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$. В низкотемпературной области (до 600°C) с ростом содержания углерода в системе наблюдаются разные области формирования следующих фазовых комплексов: $\text{Si}_3\text{N}_4 \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C} \mid \text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C} \mid \text{SiC} + \text{C}$. Согласно моделированию, в температурном интервале $600\text{-}1200^\circ\text{C}$ при определенном соотношении реагентов существует область образования смеси фаз $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ без элементного углерода. При уменьшении количества углерода в системе путем замены C_3H_6 на CH_4 наблюдаемые тенденции изменения фазового состава остаются прежними, однако температурные границы смещаются, что приводит к увеличению области образования фаз $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ и уменьшению областей $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$, $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ и $\text{SiC} + \text{C}$. Увеличение общего давления приводит к смещению границ фазовых комплексов в более высокотемпературную область. Показано, что для получения соединений $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ тройной системы Si–C–N, наиболее благоприятными условиями является применение пониженных температур синтеза, газовых систем с низким содержанием H_2 и достаточным содержанием SiCl_4 . Для синтеза фазового комплекса $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ оптимально использование температуры 1000°C и соотношения реагентов $\text{CH}_4 (\text{C}_3\text{H}_6) / \text{SiCl}_4 = 0\text{-}1$, $\text{H}_2 / \text{SiCl}_4 = 10$ и низкое $\text{NH}_3 / \text{SiCl}_4$.

В работах [165-169] представлены результаты моделирования систем Si–C–N–H для различных кремнийорганических соединений класса силанов и аminosиланов в зависимости от соотношения реагентов (соотношения элементов в газовой фазе), общего давления

в системе, температуры синтеза и т.д. В зависимости от соотношения элементов в соединении-предшественнике с ростом температуры наблюдается переход Si_3N_4 | $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ | $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ | $\text{SiC} + \text{C}$ или $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ | $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ | $\text{SiC} + \text{C}$. Продемонстрировано, что при использовании кремнийорганических соединений, богатых углеродом, образование фазового комплекса $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ без примеси элементарного углерода в температурном интервале $T = 100\text{-}700^\circ\text{C}$ невозможно. С ростом общего давления так же, как и в системе простых газов (см. выше), наблюдается смещение границ фазовых областей в сторону более высоких температур.

Стоит отметить, что работ, посвященных моделированию фазового состава пленок системы Si-C-N(H), находящихся не в условиях термодинамического равновесия, обнаружено не было. Тем не менее, расчеты в приближении термодинамического равновесия уже позволяют сузить область поиска экспериментальных условий получения пленок SiCN с одновременным связыванием Si-C и Si-N.

1.5. Методы исследования пленок карбонитрида кремния SiC_xN_y

Для исследования свойств и функциональных характеристик пленок применяется широкий набор физико-химических методов, основные из которых приведены ниже.

1.5.1. Эллипсометрические измерения

Одним из самых доступных и наиболее употребляемых методов исследования пленок карбонитрида кремния является **метод эллипсометрии**. Использование этого метода позволяет одновременно получать информацию о толщине изучаемого образца и его показателе преломления [32,170]. Коэффициент преломления является одним из наиболее часто исследуемых параметров пленок. Он может дать качественную информацию об изменении химического состава пленок. Так, известно, что содержание углерода в пленках сильно влияет на этот параметр. Коэффициент преломления пленок карбонитрида кремния **изменяется** в диапазоне 1,4-2,2 в зависимости от условий синтеза [90,124,171]. Коэффициент преломления также может зависеть от объема пор и распределения их по размерам [172]. Стоит отметить, что его значения для пленок всегда несколько ниже, чем для объемного материала, что является следствием высокого содержания водорода в пленках. Для сравнения, как было указано выше, показатель преломления объемного карбида кремния и нитрида кремния составляет 2,55 и 2,02, соответственно.

1.5.2. Исследование химического состава

Для установления химического окружения атомов и наличия присутствующих типов связей при исследовании пленок широко применяется ряд спектроскопических методик, среди которых можно выделить методы ИК-, КР- и РФЭ- спектроскопии.

Метод ИК-спектроскопии является одним из наиболее широко используемых при изучении пленок карбонитрида кремния, поскольку большая часть связей между элементами Si, C, N, H, O проявляется в ИК-спектрах. Использование ИК-спектроскопии позволяет судить, прежде всего, о качественном характере химических связей между основными элементами пленки, а также о присутствии некоторых фрагментов, для которых установлено наличие отдельного интенсивного пика (как, например, полоса симметричного деформационного колебания группы Si-CH₃ расположена в области 1250-1260 см⁻¹). В табл. 4 [30,76, 92-93,120-121,126-127,134-135,157,174] приведены основные полосы поглощения, наблюдаемые для пленок карбонитрида кремния в ИК-спектрах, а также их положение.

Т а б л и ц а 4

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

Положение полосы поглощения (волновое число, см ⁻¹)	Группы и типы колебаний
480	Si-N
764-840	Валентное Si-C
850-990	Валентное Si-N
1020-1106	Si-CH ₂ -Si (деформационное, веерное) / валентное Si-O-Si
1154-1180	Деформационное NH / валентное C-N (SiNC).
1238-1265	C-H (в составе группы SiCH _n) деформационное / маятниковое
1416	Si-O в составе SiO ₂
1400-1456	C-C
1460-1462	CH _x деформационное
1 550-1585	NH ₂ деформационное / веерное
1585	C-N валентное
1 630-1646	C N (O) валентное / N-C=N
1661	C=C деформационное (в группе Me ₂ C=CH ₂)
2080	C-N валентное
2105-2202	Si-H валентное / C≡N (SiCN) валентное / N _x Si-H, N=C=N (валентное)
2260	N-CN деформационное
2790-2850	NCH ₃ валентное
2790-2963	C-H валентное
3000-3600	O-H
3250-3480	N-H валентное

Следует отметить, что пики, проявляемые в ИК-спектре пленки, шире, чем пики в ИК-спектре жидких соединений. Кроме того, для пленок чаще наблюдается уширение

полос поглощения и смещение положения их максимумов в область как больших, так и меньших волновых чисел [175-177], что определяется характером строения и свойств пленок. Данный факт, прежде всего, связан с электроотрицательностью окружающих атомов, среди которых азот имеет наибольшую электроотрицательность, а кремний – наименьшую. Кроме того, немалую роль в данном случае играет наличие в них внутренних напряжений. Различное соотношение содержания данных элементов приводит к сдвигу положения максимума [93]. На рис. 1 продемонстрированы сдвиги пиков, наблюдаемых в разных работах в области 600-1200 см^{-1} .

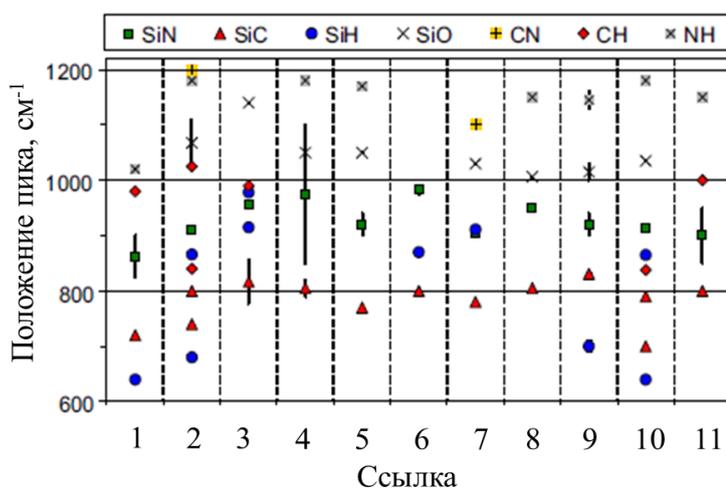


Рис. 1. Положение основных полос поглощения в ИК-спектрах пленок SiC_xN_y , взятое из работ: 1 – [24], 2 – [28], 3 – [175], 4 – [108], 5 – [134], 6 – [11], 7 – [178], 8 – [179], 9 – [91], 10 – [180], 11 – [181]

В ряде работ были осуществлены попытки получения количественных характеристик содержания тех или иных связей в пленках по результатам ИК-исследований [182]. Данная задача связана с несколькими трудностями. Прежде всего, базовая линия спектра является не прямой линией, а имеет сложную форму, что является следствием интерференции света в пленке. Для корректного количественного анализа необходимо проводить ее моделирование и вычитание из спектра, как это было показано в работах [11,24,93]. Вторым фактором, затрудняющим количественный анализ ИК-спектров, является отсутствие постоянных коэффициентов пропорциональности для пиков. В работах [183-186] было показано, что на их значение влияет изменение стехиометрического состава пленок.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) также довольно часто используется для исследования пленок SiCN . В работе [187] в спектрах КР были выделены линии, соответствующие колебаниям связей $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{Si-N} / \text{Si-C}$, однако стоит отметить, что их относительная интенсивность достаточно низка и мало отличается от базовой линии. Большинство исследователей склоняются к анализу спектров КР

в области 1000-1800 см⁻¹ с целью уточнения присутствия кластеров разупорядоченного графита. Так, G-пик (stretching mode) в области 1580-1600 см⁻¹ возникает вследствие присутствия ароматических колец или sp²-гибридизованного углерода в связях C=C и C=N [188]. D-пик (1350 см⁻¹) относится к «дышащим» модам графитового кольца, которые могут быть вызваны наличием sp³-гибридизованного атома углерода, замещением углерода на атом азота, или ограничениями по размеру кристаллитов. Пик D также появляется в случае присутствия графита с маленьким размером кластеров [189]. Положение максимумов данных мод в пленках так же, как и в случае ИК-спектроскопии, может меняться в зависимости от окружения атомов. Так, смещение пиков было обнаружено при изменении содержания водорода и при увеличении количества азота [188,190]. В работе [189] было показано, что смещение положения данных пиков также происходит при переходе от sp³- к sp²-гибридизованному состоянию углерода.

Кроме информации о присутствии фазы sp²-гибридизованного углерода, по КР-спектру можно оценить размер кластеров. В работе [191] эмпирически была получена формула для оценки размера частиц углерода:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a},$$

где $I(D)$ и $I(G)$ – интенсивности соответствующих линий, L_a – характерный размер частиц, $C(\lambda)$ – константа, зависящая от длины волны используемого источника возбуждения.

В работе [192] 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:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C(\lambda)L_a^2.$$

Метод РФЭС применяют для получения информации о физико-химическом состоянии поверхности твердого тела. 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 карбонитрида кремния, чем

ИК-спектроскопии, поскольку на положение пиков не влияет наличие внутренних напряжений. В работе [193] было проведено исследование эталонных образцов (табл. 5) для определения химического состояния атомов в пленках.

Т а б л и ц а 5

Результаты РФЭС исследования эталонных образцов SiC и Si₃N₄

Химическое соединение	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 зарядение поверхности образца во время анализа. Для стандартных образцов Si₃N₄ и SiC значения Оже-параметра составляют, соответственно, 1714,10-1714,45 и 1715,00-1716,05 эВ [77,111,194]. В работе [62] по величине Оже-параметра было установлено присутствие гибридной связи Si-N-C.

Для уточнения окружения атомов в пленках SiCN в ряде работ был применен метод NEXAFS с использованием синхротронного излучения, например, в [110,117]. Было показано, что структуру пленок, полученных методом PECVD из гексаметилдисилазана, можно представить, как матрицу связанных тетраэдров SiC_xN_{4-x} с фрагментами Si-C-Si, Si-N-Si и Si-C-C-Si. Однако фрагменты Si-C-N-Si обнаружены не были.

Метод энергодисперсионной спектроскопии является удобным методом экспрессной оценки элементного состава пленок. Прежде всего, стоит отметить, что данный метод не чувствителен к содержанию водорода, о чем необходимо помнить при интерпретации результатов анализа. Тем не менее, этот метод позволяет говорить о некоторых тенденциях изменения элементного состава пленок карбонитрида кремния при варьировании условий их синтеза, а также довольно точно определять значения соотношения элементов в пленке.

В работе [195] были показаны основные ограничения данного метода при анализе тонких пленок карбонитрида кремния, а также подобраны условия для проведения анализа. Показано, что оптимальное значение энергии электронного пучка должно быть в промежутке 5-10 кэВ в случае анализа пленки, нанесенной на подложку Si(100). При энергии 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 10 кэВ, при этом применяя подложку материала, не содержащего в своем составе элементов пленки, или же увеличивая толщину анализируемой пленки до 750 нм и выше.

Отдельной сложной, но важной задачей является определение содержания водорода в пленках. Прежде всего, информацию о наличии водородсодержащих связей дает метод ИК-спектроскопии. Однако, как упоминалось выше, этот метод не позволяет получить количественные значения доли водорода в пленках. В связи с этим авторами работ [93,196-197] для решения этой задачи использовались **методы масс-спектрометрии вторичных ионов, спектроскопии резерфордского обратного рассеяния и спектрометрии тлеющего разряда**. К сожалению, данные методы являются редкими и потому были использованы лишь в небольшом числе работ. Другой проблемой является интерпретация данных, получаемых в таких анализах, поскольку для обработки результатов требуются качественные реперные образцы, обладающие помимо известного элементного состава также и схожей структурой и плотностью.

1.5.3. Исследование фазового состава

Для определения типа структуры и идентификации фазового состояния кристаллических частиц в пленках применяют **методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ)**. В ряде работ было продемонстрировано, что структура пленок карбонитрида кремния меняется от условий синтеза. Методом ПЭМ было установлено образование нанокристаллитов β -SiC [33], а также β -C₃N₄ и Si₃N₄ в аморфной матрице SiCN пленки, полученной методом магнетронного напыления и затем отожженной при 1200°C [60]. При синтезе в более мягких условиях в работе [77] (PECVD, T = 150-180 °C, на подложкодержатель подан потенциал 500 В) были получены пленки, для которых показано отсутствие каких-либо кристаллитов. В работе [198] методом ПЭМ было установлено, что пленка карбонитрида кремния состоит из нанокристаллитов C₃N₄, распределенных

в матрице SiC_xN_y . Необходимость применения источника синхротронного излучения при использовании метода РФА объясняется, в первую очередь, содержанием легких элементов в пленках, а также небольшой массой образцов (10^{-5} - 10^{-6} г) [199]. В работах [112,200-201] было установлено, что в состав пленок, полученных методом PECVD при 700°C , входят частицы со структурой, названной авторами псевдо- Si_3N_4 . При этом небольшое изменение позиций пиков по сравнению со стандартными авторами связывают с частичным замещением атомов N атомами C. Кроме того, по словам авторов, на дифрактограммах пленок был обнаружен ряд пиков, не соответствующих ни одному известному соединению в рассматриваемой системе Si-C-N [106,199,202]. Получить дифракционные картины пленок карбонитрида кремния без использования СИ удавалось лишь в нескольких работах [64], причем фаза SiC_xN_y была определена авторами лишь по одному рефлексу.

1.5.4. Исследование состава газовой фазы

Анализ состава газовой фазы над поверхностью растущей пленки в условиях синтеза является важной задачей в исследованиях процессов CVD, поскольку позволяет получить прямую информацию о механизмах процессов, происходящих при формировании пленок. Однако в литературе практически отсутствуют работы, в которых представлена такая информация вследствие конструктивных сложностей проведения подобных экспериментов и неоднозначностью интерпретации получаемых результатов. Основными методами, применяющимися для анализа состава газовой фазы, являются оптическая эмиссионная спектроскопия [99] и ИК-спектроскопия [125]. В работе [203-204] для исследования состава газовой фазы применяли метод хромато-масс-спектрометрии. Метод ИК-спектроскопии *in situ* также достаточно эффективен для изучения газовой фазы. В работе [205] при синтезе пленок методом PECVD (мощность плазмы 1000-1500 Вт) из смеси CH_4 / N_2 методом ИК были определены присутствующие в составе газовой фазы CH_4 , NH_3 , HCN и C_2H_2 .

1.5.5. Исследование других свойств пленок карбонитрида кремния

Ряд характеристик (структурных, морфологических и т.д.) не может быть получен для тонких пленок с использованием стандартных методик из-за недостатка массы материала для выполнения представительного анализа. Так, затруднен анализ пленок методами РФА, ЯМР и др. По этой причине, вероятно, интересным и полезным является рассмотрение свойств хорошо изученных объемных материалов. Для некоторых

порошков карбонитрида кремния в обзоре [206] приведен ряд общих характеристик, не зависящих от типа исходного вещества. Методами ЯМР и SAXS (Small-angle X-ray Scattering) было показано, что атом кремния тетраэдрически связан с атомами азота и углерода. Методами ЯМР-спектроскопии показано, что атомы углерода в объемном материале присутствуют в двух состояниях – sp^3 -гибридизованное состояние – в случае, когда присутствуют связи Si-C, sp^2 -гибридизованное – в случае связывания углерода с другим атомом углерода.

В работах [207-209] методом спекания была получена объемная керамика состава Si_2CN_4 , SiC_2N_4 и изучен ее фазовый состав методом РФА. Кристаллизация приведенных выше соединений происходит, соответственно, при температурах 400°C и 920°C. С другой стороны, в работе [210] было показано присутствие различных окружений атома кремния в керамике SiC_xN_y . Среди них наряду с sp^2 -углеродными доменами присутствуют фрагменты, содержащие окружения SiN_4 , SiC_4 , $SiCN_3$ в зависимости от температуры синтеза в диапазоне 800-1500°C. При более высоких температурах образуется лишь смесь фаз $SiC + Si_3N_4 + C$.

К настоящему времени предложено два основных пути формирования карбонитрида кремния как в объемном, так и в пленочном состоянии независимо от используемого метода синтеза. Ряд авторов сообщает о получении карбонитрида кремния состава $(Si,C)N$ [61,211], где часть атомов кремния замещена атомами углерода. Другие авторы [212], напротив, полагают, что в формируемых пленках карбонитрида кремния часть атомов углерода замещается атомами кремния с образованием одной оборванной связи и, таким образом, формируя структуру $Si(N,C)$. Методом CVD с термической активацией были получены пленки, имеющие структуру из элементов $Si(C_{4-n}N_n)$, связанных sp^3 - и sp^2 -гибридизованными углеродными связями. Наличие различных типов окружения вокруг кремния было показано методами ЯМР и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS) [87]. Однако, получение пленки того или иного элементного состава не гарантирует наличия в ней определенных связей. Так, в работах [213-215] было показано, что пленка состава Si_2CN_4 не является соединением Si_3N_4 , в котором часть атомов Si замещена атомами C, а представляет собой тетраэдры Si_3N_4 , соединенные мостиками $-N=C=N-$. В статье [216] методом магнетронного распыления и методом ионной имплантации были получены пленки стехиометрического состава Si_2CN_4 . Установлено наличие связей тройного соединения Si-C-N (РФЭС), однако авторы не утверждают, что данное соединение является отдельной фазой.

1.6. Зависимость функциональных характеристик от химической структуры и состава пленок карбонитрида кремния

Как уже упоминалось ранее, карбонитрид кремния является во многом уникальным материалом благодаря тому, что в зависимости от состава, соотношения элементов и типа присутствующих связей, пленки проявляют различные характеристики. Среди них можно выделить механические (твердость, модуль Юнга, коэффициент трения), оптические (коэффициент пропускания, ширина запрещенной зоны, показатель преломления) и диэлектрические свойства. Также данный материал может обладать высокой термической стабильностью и устойчивостью в окислительной среде.

Стоит отметить, что свойства, проявляемые карбонитридом кремния, во многом являются комбинацией свойств бинарных соединений SiC и Si₃N₄. В табл. 6 приведены основные характеристики объемного карбида и нитрида кремния [155].

Т а б л и ц а 6

Основные физико-химические свойства массивных SiC и Si₃N₄

Свойство	Si ₃ N ₄	SiC
Плотность, г/см ³	3,192	3,21
Показатель преломления	2,02 (588 нм)	2,55
Ширина запрещенной зоны, эВ	4,0	2,2-3,3
Твердость, ГПа	35-45	15-34
Модуль Юнга, ГПа	298	357-392
Диэлектрическая проницаемость	6,3-7,1	полупроводник

Как было показано ранее, карбонитрид кремния является соединением переменного состава, при этом элементный состав, структура и типы присутствующих связей определяют свойства, проявляемые данным материалом. Анализ литературных источников позволил выделить некоторые зависимости свойств пленок от их строения и состава, которые приведены в табл. 7.

Зависимость основных функциональных характеристик пленок SiC_xN_y от их состава

Свойство	Зависимость	Ссылки
Твердость, модуль Юнга	1. Наилучшими механическими характеристиками обладают пленки, состав которых является промежуточным между SiC и Si_3N_4 (лежащие на середине линии, соединяющей SiC и Si_3N_4 в треугольнике Si-C-N). Обогащение по N и C приводит к уменьшению твердости и модуля Юнга	[16,217-218]
	2. Наличие нанокристаллов фаз $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, распределенных в аморфной матрице, увеличивает твердость пленок	[60,189,219]
	3. Преобладание в окружении кремния C, а не N, при удовлетворении состава пункту 1, позволяет улучшить механические характеристики. В случае же избытка углерода по отношению к кремнию наилучшими механическими характеристиками обладают пленки с наибольшим соотношением N / C	[23,57-58,89,100,102,112,194,220,221]
	4. Рост плотности пленки в результате сшивания фрагментов органических молекул при высоких температурах синтеза (переход к «неорганическому» соединению) приводит к росту значений твердости и модуля Юнга	[86,102,157]
	5. Наличие водородсодержащих фрагментов Si-NH-Si, Si-H, C-H приводит к снижению твердости пленок	[9,89,93,103,221]
	6. Наличие кислорода в составе пленок значительно снижает механические характеристики.	[135]
	7. Выделение фазы sp^2 -гибризованного углерода приводит к уменьшению значений твердости и модуля Юнга	[189,218]
Коэффициент трения	1. Наименьшие значения при оптимальном соотношении Si / C, близком к 1, причем предпочтительны связи Si-C и Si-N «неорганической» природы	[104,109]
	2. Низкий коэффициент трения наблюдается для пленок с низкой плотностью	[103]
	3. Уменьшается с образованием водородсодержащих фрагментов, таких как Si-NH-Si	[102]
Плотность	1. Сшивание фрагментов органических молекул с образованием «неорганических» связей Si-C и Si-N приводит к росту плотности пленок.	[123-124]
	2. Преимущественное связывание Si-C над связыванием Si-N приводит к увеличению плотности пленок.	[16,29,100]
Показатель преломления	1. При уменьшении содержания Si-N (и при увеличении Si-C) значение показателя преломления растет	[27,30,76,102]
	2. Уменьшается с увеличением содержания водорода в пленках	[32]
	3. Растет при увеличении плотности пленки и уменьшении числа	[29,86,102]

	дефектов	
Ширина запрещенной зоны	1. Увеличение содержания углерода в пленке и связей Si-C приводит к уменьшению значений ШЗЗ.	[23,27,30,49,108,194,222]
	2. Большое содержание водорода в пленках (насыщенные оборванные связи) способствует увеличению значений ШЗЗ	[223-224]
	3. Высокое содержание связей C-N также приводит к увеличению значений ширины запрещенной зоны	[225]
Коэффициент пропускания	1. Уменьшается с ростом содержания углерода как при образовании связей Si-C, так и при выделении фазы sp^2 -гибридизованного углерода	[27,226]
	2. Большое содержание водорода, способствующее насыщению оборванных связей, приводит к увеличению значений коэффициента пропускания	[223-224]
Электрофизическое свойство	1. Введение N в пленку приводит к увеличению значений диэлектрической проницаемости	[20,227]
	2. Высокое содержание водорода в пленке приводит к улучшению электрофизических свойств (за счет насыщения оборванных связей)	[223-228]

Большое количество исследований посвящено получению пленок карбонитрида кремния, обладающих улучшенными механическими характеристиками. Наилучших результатов в этой области удалось достичь, применяя физические методы синтеза, в частности, физическое осаждение из газовой фазы методом магнетронного распыления.

Наибольшим значением твердости обладают пленки, состав которых является промежуточным между SiC и Si₃N₄ (и в треугольнике Si-C-N находится на линии, соединяющей SiC и Si₃N₄ [217]). При этом обогащение по углероду или азоту приводит к значительному ухудшению механических характеристик. В то же время, преобладание атомов углерода в окружении кремния более предпочтительно, чем преобладание атомов азота, для проявления высоких значений твердости и модуля Юнга. В работах [16,212] показано, что у пленок, состав которых обогащен по азоту, происходит уменьшение твердости и модуля Юнга при уменьшении содержания азота, что авторы связывают с увеличением числа связей Si-C, C-N и C-C. Это указывает на замещение кремния, связанного с азотом, на углерод, а также азота, связанного с кремнием, на углерод. Для пленок, богатых углеродом, было показано увеличение твердости и модуля Юнга от 29 до 38 ГПа и с 240 до 360 ГПа, причиной чего авторы предполагают увеличение числа единиц SiC₄ в составе пленки. Те же тенденции были получены и для пленок, синтезированных методом PVD [57-58, 229]. Показано, что при увеличении содержания азота от 25 до 40 % твердость пленок снижалась от 25 до 21 ГПа. В работе [218] условия

синтеза были подобраны таким способом, что состав пленок располагался на линиях SiC - Si₃N₄, SiC - C₃N₄, Si₃N₄ - C₃N₄ в фазовом треугольнике Si-C-N. Показано, что наибольшей твердостью и модулем Юнга обладают пленки, состав которых находится на линии Si₃N₄ - SiC (30 ГПа и 226 ГПа, соответственно). В остальных случаях наблюдается значительное уменьшение твердости и адгезии к кремниевой подложке в связи с избыточным содержанием углерода, выделяющимся в виде отдельной графитовой фазы. Адгезия к подложке также связана с типом используемого материала подложки и толщиной осаждаемого слоя [230].

Метод CVD также применялся авторами для получения пленок с высокими механическими характеристиками. Однако, как было показано в работе [93], основным препятствием в получении пленок с высоким значением твердости является неизбежное наличие водородсодержащих фрагментов в составе пленки, которые являются ответственными за появление дефектов в составе аморфной матрицы. В работе [221] приводится зависимость твердости пленок, синтезированных методом CVD с термической активацией, от соотношения N / H. Показано, что с увеличением этого параметра, то есть, с уменьшением содержания водорода в пленках SiC_xN_y, твердость растет (достигая в данной работе 38 ГПа при минимальном соотношении N/H, практически достигающим 0). Для получения твердых пленок карбонитрида кремния, напротив, важно формирование относительно прочных связей C-C, Si-C и Si-N.

Другим фактором, снижающим механические характеристики, является образование при определенных условиях синтеза фазы *sp*²-гибридизованного углерода. В работе [189] метод КР-спектроскопии был применен для изучения пленок карбонитрида кремния, полученных методом PVD. Было показано, что при увеличении температуры осаждения пленок до 500°C происходит переход состояния углерода от *sp*² к *sp*³, что наблюдается по изменению соотношения $I(D) / I(G)$ и смещению положения данных пиков. Этот процесс авторы связывают с ростом кристаллитов C₃N₄ и Si₃N₄ в аморфной матрице, что сопровождается ростом твердости и модуля Юнга. При дальнейшем росте температуры синтеза (600°C и выше) вновь наблюдается увеличение содержания *sp*²-гибридизованного углерода, и вместе с тем, уменьшение механических характеристик.

Отдельно стоит выделить работы Вробеля и др., где авторы проводили систематическое исследование свойств пленок карбонитрида кремния, осажденных методом RPCVD из различных исходных газовых смесей. Авторами было установлено, что наибольшее значение для получения пленок с хорошими механическими характеристиками имеет наличие связей Si-C неорганического характера, т.е. связей кремния с углеродом, не имеющим дополнительных связей с водородом [102].

Для соединений класса аminosиланов было детально изучено влияние структуры исходного соединения на механические свойства пленок [128,130,132]. Показано, что увеличение количества метиламиновых групп в расчете на атом кремния приводит к уменьшению твердости и модуля Юнга. В случае синтеза из смесей, содержащих силаны, использование аммиака вместо водорода приводит к уменьшению твердости и модуля Юнга, вероятно, вследствие образования дополнительных групп N-H [13,15,104,231].

Также и в работе [103] было показано, что при использовании в плазменных процессах кремнийорганических соединений с высоким содержанием атомарного водорода, наличие дополнительного азота в газовой фазе приводит к образованию фрагментов Si-NH-Si, значительно уменьшающих твердость пленок. Твердость полученных пленок уменьшалась с 30 до 5 ГПа с увеличением содержания N₂ в исходной газовой смеси. Авторы работ [89,232] также полагают, что возможной причиной снижения твердости пленок с ростом доли азота является увеличение концентрации связей Si-H и N-H при внедрении атомов азота в пленку. Кроме того, в ряде работ [90,104,124] было продемонстрировано, что и водород, связанный с углеродом в виде «органических» фрагментов исходного соединения, также снижает механические характеристики пленок.

Следует отметить, что сильное влияние на механические характеристики оказывает наличие кислорода в пленках. В статье [135] показано, что пленки, для которых в окружении кремния встречаются преимущественно C и N (для них содержание O составило менее 2 ат. %), обладают твердостью 21-29 ГПа. Пленки, в которых в окружении Si присутствует большое число атомов O (содержание O около 19 ат. %), имели твердость около 5 ГПа.

В работе [60,189] продемонстрировано, что высокие значения твердости (до 25-27 ГПа) в пленках карбонитрида кремния получаются в результате наличия в них нанокристаллических частиц β -C₃N₄ и β -Si₃N₄, что было подтверждено методами ПЭМ, РФЭС, АСМ. В работе [233] твердость пленок карбонитрида кремния была увеличена в результате отжига при температуре 900°C. Авторы объясняют это образованием кристаллических частиц SiC, Si₃N₄ и C₃N₄, что было подтверждено методом РФА.

Плотность пленок карбонитрида кремния изменяется от 1,0 до 3,5 г/см³ в зависимости от их строения и состава [100-101]. Так, пленки с высоким содержанием водорода и углерода «органической» природы, являются рыхлыми, содержат большое число дефектов и потому обладают низкой плотностью [93]. Напротив, пленки, в которых преобладают «неорганические» связи Si-N, Si-C, C-N, являются более плотными. Так же, как и в случае изменения механических характеристик, большим значением плотности

обладают пленки с высоким содержанием связей Si-C. Причиной этого является образование фрагментов Si-NH-Si в случае высокого содержания азота в пленке. При переходе от $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ к C:H также наблюдается снижение плотности [113].

Влияние структуры и состава пленок на значение коэффициента трения до настоящего времени глубоко не изучено. В ряде работ показано, что положительным фактором является минимизирование содержания водорода в пленках, вплоть до его отсутствия. Таким образом, основными в пленке должны быть связи Si-C и Si-N «неорганического» характера. С другой стороны, соотношение элементов в пленке должно быть оптимальным. В работе [102] было продемонстрировано, что наименьшим значением коэффициента трения обладают пленки с соотношением Si/C около 1. В работе [103] показано, что наименьшие значения коэффициента трения наблюдаются для пленок SiC_x и SiN_x , в то время, как пленки промежуточного состава обладают более высокими значениями.

Высокое содержание водорода, напротив, является положительным фактором для проявления пленками хороших диэлектрических и оптических свойств. Известно, что внедрение атомов водорода в пленку приводит к насыщению оборванных связей, таким образом, улучшая их оптические и электрические свойства [223-224]. В работе [222] было проведено моделирование, показавшее, что при высоком содержании углерода в составе пленки наблюдается снижение значений ширины запрещенной зоны (ШЗЗ). Введение атомов азота в матрицу SiC позволяет увеличить значение оптической ширины запрещенной зоны пленок [225]. В статьях [30,49,108,111,194] показано, что при увеличении содержания углерода в пленках происходит уменьшение значений ШЗЗ. Причиной этого может являться образование локализованных энергетических состояний [234].

Таким образом, для синтеза пленок с требуемыми оптическими характеристиками не подходят жесткие условия. В статьях [28,66] показано, что при синтезе методом PECVD при увеличении мощности плазмы происходит значительное уменьшение значений ширины запрещенной зоны. Также и применение высоких температур синтеза не позволяет получать пленки с большим значением ШЗЗ [173].

В статье [226] было продемонстрировано, что увеличение содержания углерода в пленке приводит к значительному снижению прозрачности пленок и ШЗЗ в области 5-2 эВ. Вторая причина ухудшения как механических, так и оптических характеристик – образование полимеризованных углеводородов при высоком содержании C [229].

Показатель преломления является важной оптической характеристикой пленок. Пленки с определенным показателем преломления, зависящим от материала

полупроводника, могут быть использованы в солнечной энергетике в качестве антиотражающих слоев и т.д. Стоит отметить, что показатель преломления для пленок всегда несколько ниже, чем для объемного материала, что, в частности, является следствием присутствия водорода в их составе [32]. Кроме того, показатель преломления зависит от объема пор и распределения их по размерам [172]. Он также чувствителен к химическому составу материала. Содержание углерода в пленках сильно влияет на этот параметр – наблюдается положительная корреляция между показателем преломления и долей связи Si-C. [30,102]. Кроме того, образование в системе Si-C-N фазы sp^2 -гибридизованного углерода также приводит к увеличению коэффициента преломления. По мнению авторов [76], на коэффициент преломления наибольшее влияние оказывает формирование фазы Si_3N_4 таким образом, что при увеличении содержания азота значение коэффициента преломления уменьшается.

Устойчивость к окислению при повышенных температурах также проявляются пленками карбонитрида кремния определенного состава [16,134] В работе [235] показано, что возможной причиной термической стабильности пленок $SiC_xN_y:H$ является образование тонкого слоя SiO_2 на поверхности, предотвращающего последующую деградацию пленки. При этом с увеличением содержания углерода и переходе к $a-C:H$ термическая стабильность уменьшается. Ими было показано, что предельное содержание углерода в стабильных пленках составляет 50 %. Для пленок, не содержащих водород, напротив, преимущественное содержание связи Si-C обеспечивает устойчивость к окислению при повышенных температурах (до 1350 °C) [57-58].

Диэлектрическая проницаемость пленок варьируется в зависимости от состава. В работе [19] авторы сообщили о получении пленок со значением ϵ ниже 4,0 путем проведения синтеза PECVD из силильных производных несимметричного диметилгидразина $[NHNMe]_xSiR_{1-x}$. Авторами работы [20] было показано, что при переходе от материала, обогащенного по углероду, к материалу, обогащенному по азоту, происходит увеличение коэффициента диэлектрической проницаемости от 3,0 до 6,9. С другой стороны, в работе [21] показано, что для получения хороших диэлектрических характеристик важно не только присутствие углерода в пленке, но и его химическое состояние. Изменяя количество и химическое состояние углерода в пленке путем варьирования условий синтеза, можно получить материал с оптимальными механическими и электрическими свойствами. Следует подчеркнуть, что пленки карбонитрида кремния при хранении на воздухе поглощают влагу воздуха, что приводит к изменению коэффициента диэлектрической проницаемости. Благодаря этому свойству они могут быть использованы в качестве сенсоров влажности [236]. В работе [237]

показано, что электрическая проводимость растет с содержанием углерода (причиной этого, вероятно, является увеличение соотношения связей $C=C / C\equiv N$).

Соединения систем Si-C-(H) и Si-C-N-(H) изучаются также в качестве нового типа подслоя, препятствующего диффузии меди в интегральных схемах нового поколения. В работах [238-240] было показано, что благодаря высокой плотности и достаточной инертности, использование пленок SiCN приводит к увеличению тока пробоя. Однако, несмотря на требуемые барьерные свойства, пленки карбонитрида кремния в основном обладают достаточно высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости $\epsilon > 5$.

Пленки карбонитрида кремния рассматриваются как перспективный материал в люминесцентных приложениях [33,54]. При этом эффект проявления люминесценции авторы связывают, в основном, с наличием дефектов в аморфных центрах SiO_x , образующихся при окислении.

Было показано, что пленки карбонитрида кремния, полученные методом PECVD, являются эффективными в качестве защитных барьерных слоев против паров воды и кислорода [241]. В статье [32] были синтезированы пленки карбонитрида кремния из смеси гексаметилдисилазана и аммиака и исследованы как молекулярные сита для газов легких элементов (разделение H_2 и He). Для данных приложений наиболее подходит синтез пленок методом PECVD, поскольку он позволяет осаждать однородные пленки при достаточно низких температурах. В данном случае это особенно важно, поскольку даже наличие мезопор недопустимо для выбранного практического применения пленок. Было показано негативное влияние избытка аммиака в исходной газовой смеси на эффективность мембран. Авторы объясняют такое поведение ростом доли связей Si-N и переходом материала в более «неорганическое» состояние, сопровождающееся увеличением дефектности пленок при уменьшении содержания углерода [11], что приводит к низкой селективности разделения газов (He, N_2).

1.7. Заключение

Пленки карбонитрида кремния обладают хорошими механическими свойствами, высокой стойкостью к коррозии, оптическими и диэлектрическими свойствами, что делает актуальной разработку новых методов направленного синтеза материала с заданными свойствами и исследование возможностей управления его свойствами.

Пленки карбонитрида кремния являются сложным объектом исследования, их состав, химическое строение и свойства могут изменяться в широких пределах в зависимости от выбора исходной химической системы, ее состава и условий получения пленок.

Анализ литературы показал, что в настоящее время существует два основных способа синтеза пленок карбонитрида кремния – физическое и химическое осаждение из газовой фазы. Метод плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы PECVD с использованием кремнийорганических азотсодержащих соединений-предшественников, выбранный в данной работе для синтеза пленок SiC_xN_y , позволяет выращивать однородные пленки с хорошей адгезией к подложке и управлять их свойствами, изменяя состав исходной химической системы и условия синтеза пленок. Условия роста пленок методом PECVD можно условно разделить на «мягкие», соответствующие низким температурам и небольшой интенсивности активирующих воздействий на химическую систему, и «жесткие» – при интенсивных термических и активирующих воздействиях на нее. Химическое строение пленок можно охарактеризовать относительным количеством разных связей, присутствующих в пленке. В пленках, полученных в мягких условиях, могут присутствовать фрагменты молекул-предшественников, присоединенные к группам Si-N, Si-C, C-N. При увеличении «жесткости» условий получения уменьшается влияние выбора исходной химической системы на химическое строение пленок.

Выбор КОС в качестве соединений-предшественников для синтеза пленок SiC_xN_y обусловлен следующими факторами:

1. КОС содержит в своем составе все элементы, необходимые для формирования пленки.
2. Введение определенных функциональных групп возможно путем выбора КОС, молекула которого уже содержит эти заместители.
3. КОС обладают достаточно высоким давлением насыщенного пара, что позволяет достигать высоких содержаний исходного вещества в зоне осаждения над поверхностью подложки
4. КОС стабильны, невзрывоопасны, менее токсичны по сравнению с более простыми соединениями, используемыми для осаждения пленок, такими как SiH_4 , SiHCl_3 и др.

В настоящий момент данные о зависимости функциональных свойств пленок от их строения и, в свою очередь, от строения молекулы исходного соединения, представленные в литературе, фрагментарны. В данном обзоре удалось несколько систематизировать результаты исследований различных авторов. Было обнаружено лишь небольшое число работ, целью которых было не просто получение материалов с конкретными свойствами, но и исследование влияния типа исходного вещества на свойства получаемых в одинаковых условиях пленок. Не было обнаружено работ,

в которых в качестве соединений-предшественников использовали бы фенилсодержащие КОС. В связи с этим была сформулирована цель данной работы, состоящая в получении и исследовании состава и свойств пленок SiC_xN_y из КОС, включающих фенильный заместитель и относящихся к различным классам соединений, а также сравнение результатов с получаемыми для пленок, осажденных из аналогичных КОС, не имеющих фенильной группы в своем составе, на примере трех соединений.

Стоит отметить, что важным критерием для практического применения функциональных материалов является стабильность их состава и свойств во времени. В литературе имеется информация об их устойчивости при кратковременном воздействии агрессивных сред (кислоты, основания), однако работ, посвященных исследованию изменения пленок при долгосрочном хранении в условиях окружающей среды, найти не удалось. В данной работе также было проведено исследование процессов временной деградации состава и свойств пленок на воздухе.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

В качестве исходных веществ для синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) были использованы кремнийорганические соединения различных классов. Соединения класса силиламинов бис(триметилсилил)этиламин $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$ (БТМСЭА) и бис(триметилсилил)фениламин $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ (БТМСФА) являются мономолекулярными предшественниками и содержат в своем составе все элементы, необходимые для формирования пленки выбранного состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y). Соединение триметилфенилсилан PhSiMe_3 (ТМФС) было использовано в смеси как с инертным, так и с азотсодержащим газом для осаждения пленок состава $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), соответственно. Строение соединений-предшественников приведено на рис. 2. Данные соединения негорючие и достаточно устойчивы к воздействию атмосферы. Использование различных дополнительных газов и условий синтеза позволяло значительно изменять состав осаждаемых пленок.

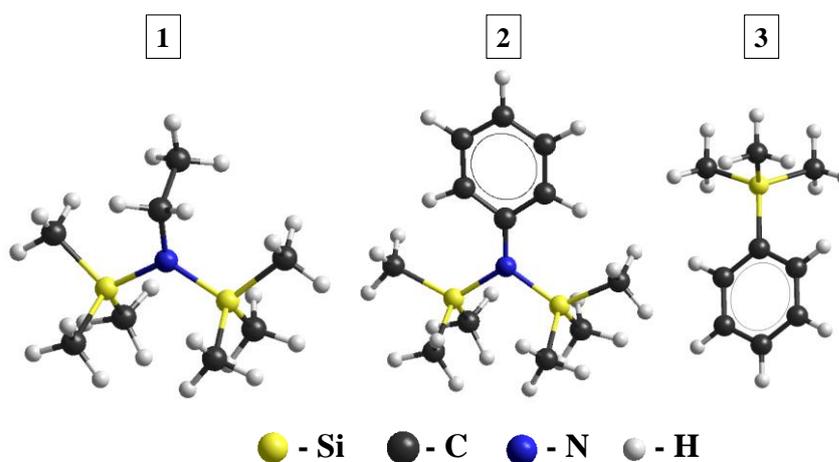
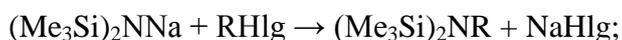


Рис. 2. Строение молекул соединений-предшественников: 1 – бис(триметилсилил)этиламин $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$, 2 – бис(триметилсилил)фениламин $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$, 3 – триметилфенилсилан PhSiMe_3

БТМСЭА и БТМСФА были синтезированы и очищены в ИрИХ СО РАН (подробно описано в диссертации Лиса А.В. [242]). Синтез БТМСЭА и БТМСФА осуществляли по следующей схеме:



Кроме того, в работе нами был использован коммерческий реагент триметилфенилсилан (Sigma Aldrich) с чистотой 99%.

Строение, состав и чистота всех предшественников были подтверждены методами элементного анализа, ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si и ИК-спектроскопии. Более подробно данная информация приведена в [243].

2.2. Измерение давления насыщенного пара соединений-предшественников и расчет термодинамических характеристик процесса испарения

Температурные зависимости давления насыщенного пара изучали статическим тензиметрическим методом с использованием стеклянного мембранного нуль-манометра [244]. Схема использовавшейся установки представлена на рис. 3.

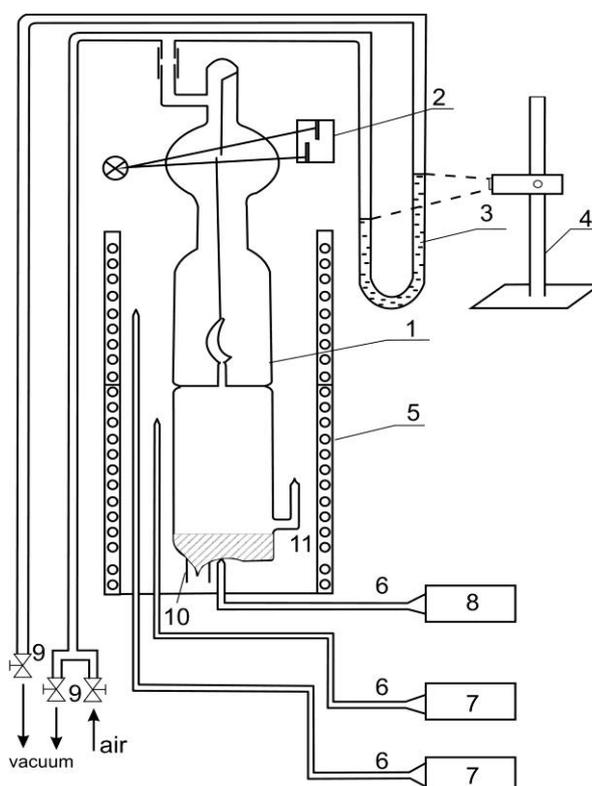


Рис. 3. Схема экспериментальной установки измерения давления пара статическим методом с мембранным нуль-манометром: 1 – стеклянный мембранный нуль-манометр (устройство для измерения давления пара); 2 – оптическая система регистрации прогиба мембраны; 3 – ртутный манометр; 4 – прибор регистрации показаний манометра; 5 – печь; 6 – термопары; 7 – приборы регулирования температуры в печи; 8 – прибор для измерения температуры образца; 9 – клапаны для компенсации отклонения мембраны; 10 – отросток для вскрытия мембраны; 11 – отросток для заполнения и вакуумирования мембраны

Методика измерения давления насыщенного пара приведена в [245]. Измерения проводили в интервале температур от 25 до 300°C, давлений – от 1 до 500 мм рт. ст. Погрешность измерения давления этим методом не превышала 1 мм рт. ст., погрешность поддержания и измерения температуры - 0,5 °С. Исследуемое вещество находилось в замкнутом вакуумированном объеме, ограниченном чувствительной мембраной. Изменение давления в системе компенсируется изменением внешнего (по отношению к мембране) давления газа, которое измеряется ртутным манометром. О величине давлений судят по отклонению от равновесного положения мембраны относительно некоторого нулевого положения. Мембранная камера с исследуемым веществом находится при фиксированной температуре.

Температурные зависимости давления насыщенного пара $\ln P = A - B/T$ получены после обработки экспериментальных данных минимизацией суммы квадратов стандартизованных уклонений в давлениях [246]. Из этих данных рассчитаны термодинамические характеристики процессов испарения ($\Delta H(T)$ и $\Delta S^0(T)$ при средней температуре исследованного интервала).

2.3. Термодинамическое моделирование

Метод термодинамического моделирования процесса CVD для системы Si-C-N-H был использован для оценки фазового состава осаждаемых слоев и состава газовой фазы при различных условиях синтеза (температура, общее давление, соотношение реагентов в исходной газовой смеси). Результаты были использованы для предварительного выбора условий проведения экспериментов. Моделирование проводилось с использованием базы данных и прикладной программы расчета равновесий термодинамического раздела Банка данных свойств материалов электронной техники (БнД СМЭТ) [247-248], созданного в ИНХ СО РАН. При выборе необходимых для вычислений значений термодинамических характеристик за основу взяты величины, рекомендованные справочным изданием [249]. Расчёт детального равновесного состава физико-химической системы при заданных термодинамических условиях основан на принципе минимума значения функции свободной энергии Гиббса ΔG при ограничениях, задаваемых условиями сохранения материального баланса системы. Более подробное описание метода приведено в [250].

2.4. Осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) методом PECVD

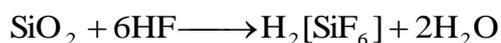
2.4.1. Предварительная обработка подложек

Осаждение пленок проводилось на полированные монокристаллические кремниевые пластины n-типа марки КЭФ-4.5, германиевые пластины Ge (111), а также на кварцевое стекло марки КВ. Выбор подложек был обусловлен разнообразием применявшихся методов исследования пленок: для ИК-, КР-, РФЭ-спектроскопии, СЭМ, наноиндентирования пленки SiC_xN_y осаждали на кремниевые подложки. Для изучения элементного состава методом EDX с целью исключения влияния кремниевой подложки на содержание кремния в составе пленки использовали Ge подложки. Определение прозрачности пленок проводили при исследовании структур $\text{SiC}_x\text{N}_y / \text{SiO}_2$.

Перед проведением экспериментов PECVD поверхность кремниевых подложек Si (100) была обработана по методике, поэтапно приведенной ниже. Выполнение данных процедур преследовало три основные цели – обезжиривание поверхности, удаление нарушенного и окисленного слоя кремния.

Подготовка кремниевых подложек:

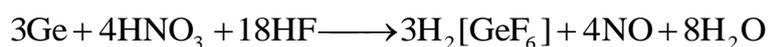
- 1) механическая очистка тканью, смоченной этиловым спиртом;
- 2) обезжиривание подложек: последовательное кипячение на водяной бане в трихлорэтилене (15 мин), затем на водяной бане в ацетоне (10 мин);
- 3) кипячение на водяной бане в аммиачно-перекисном травителе в течение 6 мин ($\text{NH}_3\text{:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O} = 1\text{:}1\text{:}10$);
затем, кипячение на водяной бане в соляно-перекисном травителе в течение 6 мин ($\text{HCl:H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{O} = 1\text{:}1\text{:}10$);
- 4) травление в плавиковой кислоте (30 сек) при комнатной температуре



После выполнения каждой процедуры проводилась тщательная отмывка подложки деионизованной водой. После выполнения всех этапов – сушка в токе газообразного азота марки ХЧ.

Обработка подложек Ge (111) содержала следующие этапы:

- 1) обезжиривание (пп. 1-2),
- 2) полировка поверхности с помощью смеси СР-4 в течение 2 мин ($\text{HNO}_3\text{:HF:CH}_3\text{COOH} = 3\text{:}4,5\text{:}9$, уксусная кислота – ингибитор процесса)



3) Отмывка в деионизованной воде и сушка в токе азота.

Методика обработки кварцевых подложек состоит из обезжиривания (пп. 1-2), отмывки в деионизованной воде и сушки в токе азота.

2.4.2. Схема установки PECVD

Синтез тонких пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) проводился методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой PECVD. Для исследования процессов роста была использована установка, созданная в ИНХ СО РАН, схема которой приведена на рис. 4. [251]. Данная установка позволяла изменять параметры процесса синтеза в широком диапазоне (температура осаждения, соотношение реагентов в исходной газовой смеси), прецизионно регулировать давление, температуру в амале соединения-предшественника, температуру зоны роста. Синтез осуществляли в горизонтальном кварцевом реакторе туннельного типа 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. Заданная температура поддерживалась с помощью цифрового терморегулятора «Термодат» с точностью ± 1 °С. В проводимых экспериментах температуру задавали в широком диапазоне от 100 до 700 °С. Для возбуждения плазмы был использован генератор УВЧ-66 (с частотой 40,68 МГц), при этом энергия ВЧ-разряда передавалась в реактор с помощью индуктора. Удельная мощность излучения составляла 0,17 Вт/см³. Откачка системы производилась форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ, оборудованным ловушкой с жидким азотом. Перед экспериментом реактор откачивали до остаточного давления $\sim 3\text{-}5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Пары исходного вещества (кремнийорганический предшественник) и дополнительные газы (He, NH₃) подавались в реактор отдельно через систему регулирующих и запорных вентилях. Давление газа в реакторе измеряли с помощью вакуумметра ВИТ-3.

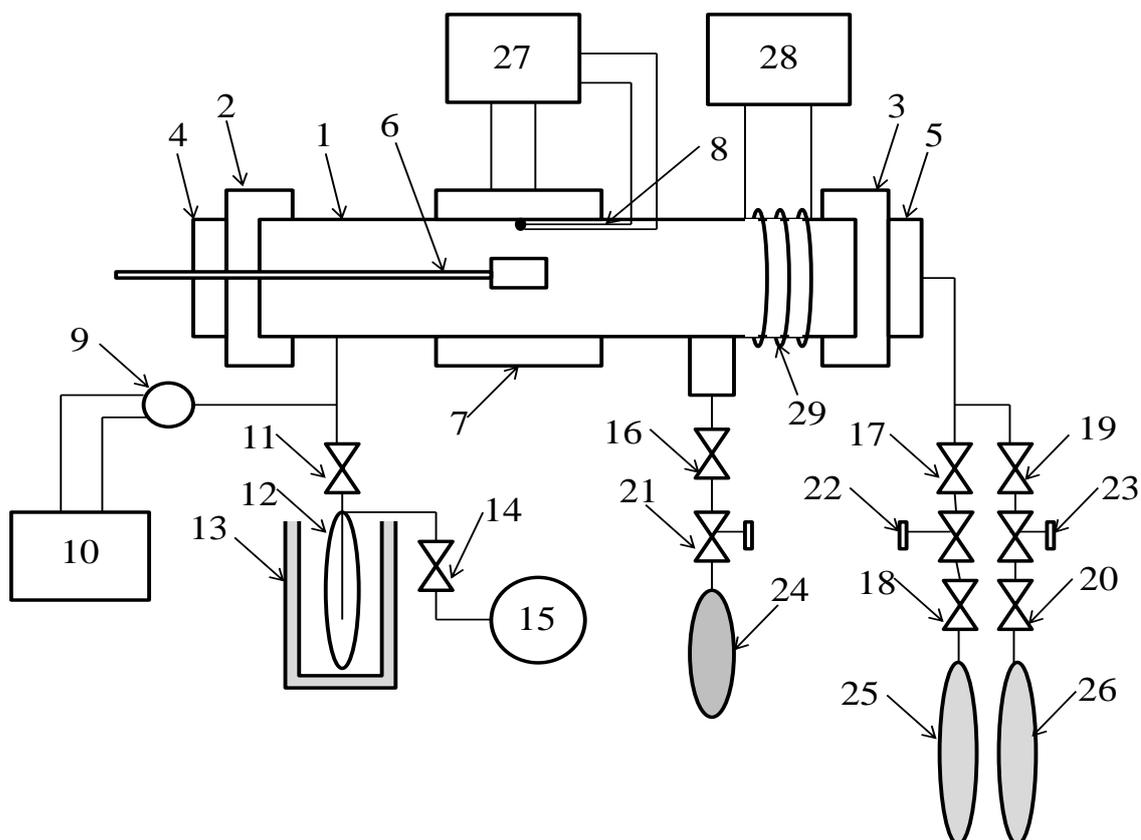


Рис. 4. Схема установки PECVD. 1 – реактор, 2-3 – вакуумное уплотнение реактора, 4 – вакуумное уплотнение держателя, 5 – вакуумное уплотнение ввода газа, 6 – держатель образцов, 7 – печь сопротивления, 8 – задающая термопара ХА, 9 – манометрическая лампа, 10 – вакуумметр ионизационно-вакуумный ВИТ-3; 11, 14, 16-20 – вакуумный запорный вентиль, 12 – ловушка для продуктов разложения вещества, 13 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 15 – форвакуумный насос 2НВП-5ДМ, 21-23 – регулирующий вентиль, 24 – источник вещества, 25-26 – баллоны с дополнительными газами, 27 – терморегулятор ТЕРМОДАТ, 28 – генератор УВЧ-66, 29 – индукционная катушка

2.4.3. Методика проведения PECVD экспериментов

Схема реактора представлена на рис. 5. Поскольку в синтезах PECVD большое влияние на протекание процессов оказывает геометрия системы, были выбраны и зафиксированы следующие расстояния: вход кремнийорганического предшественника – индуктор (4 см), вход кремнийорганического предшественника – подложка (11 см). Такая геометрия была выбрана, исходя из результатов предварительных экспериментов, в ходе которых была определена зона максимальной скорости роста при равномерном распределении температуры по всему размеру подложки.

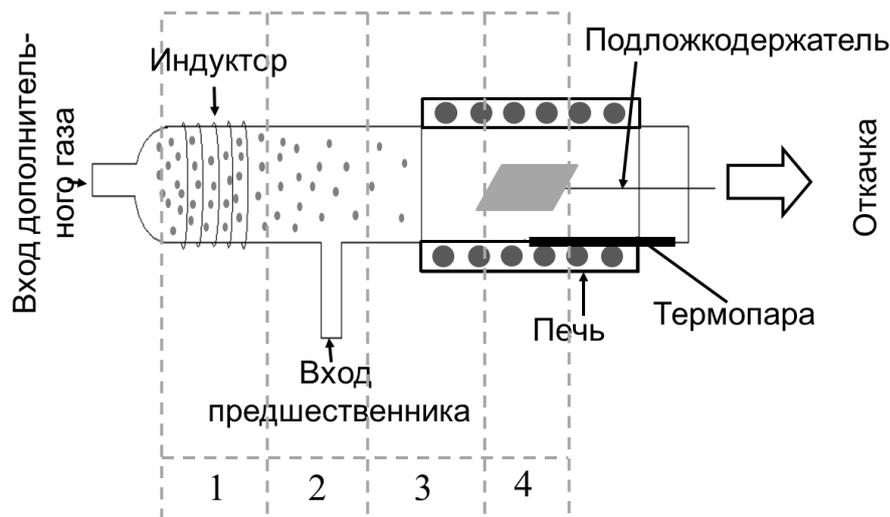


Рис. 5. Схема реактора PECVD. На рисунке представлены основные этапы процесса PECVD и области их протекания: 1 - возбуждение дополнительного газа, 2 - взаимодействие плазмы с исходным веществом, 3 - транспорт к нагретой подложке, 4 - осаждение на горячей подложке

Процедура проведения CVD эксперимента состояла из следующих этапов. До проведения опыта систему откачивали и проводили очистку реактора от адсорбированных частиц гелиевой плазмой (2 мин). Далее в реактор при атмосферном давлении загружали подложкодержатель с подложкой, осуществляли откачку всей системы до остаточного давления ($5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). Затем производился нагрев печи до заданной температуры осаждения. С помощью регулирующего вентиля устанавливали необходимое давление дополнительного газа. Далее вводили КОС. При высоком давлении насыщенного пара (все выбранные предшественники обладали высоким давлением насыщенного пара) для контроля количества подаваемого исходного вещества использовали регулирующие вентили. После установления всех потоков и температуры в зоне осаждения зажигали ВЧ-разряд и осуществляли плазмохимический процесс. Время синтеза оценивалось заранее с учетом желаемой толщины пленки. По окончании синтеза подложку с пленкой охлаждали до комнатной температуры, затем реактор заполняли инертным газом до атмосферного давления и подложкодержатель вместе с образцом извлекали из реактора.

Условия, при которых проводили осаждение пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x), приведены в табл. 8.

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, °С
BTMCЭА	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
BTMCФА	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
TMFC	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

2.5. Методы исследования физико-химических свойств пленок

Для исследования физико-химических свойств и функциональных характеристик пленок (и предшественников) использовали набор следующих физико-химических методов.

Для измерения **толщины пленок** и их **показателя преломления** использовали методы спектрофотометрии на отражение (сканирующий спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC), одноволновой нулевой эллипсометрии (эллипсометр ЛЭФ-3М, $\lambda = 632,8$ нм) и спектральной эллипсометрии (спектральный эллипсометр EM-70). Скорость роста пленок рассчитывали как 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} .

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

Запись **РФЭ-спектров** пленок, полученных из BTMCЭА, проводили с использованием спектрометра Surface Science Center (SSC) фирмы RIBER с излучением AlK_α (1486,6 эВ) и разрешением по энергии анализатора 0,5 эВ. Предварительная очистка образцов ионами Ar^+ не производилась для исключения возможности избирательного травления легких элементов, входящих в состав пленок. Эффект подзарядки,

возникающий в процессе фотоэмиссии, учитывался методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовался C1s спектр углеводородов с $E_{св} = 284,5$ эВ [252].

Запись РФЭ-спектров пленок, полученных из ТМФС, проводилась на фотоэлектронном спектрометре ES-300 (KRATOS Analytical) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов. Прибор оснащен системой автоматизации на основе IBM PC. Для съемки использовался источник рентгеновского излучения без монохроматора. Энергия излучения $AlK\alpha$ – составляла 1486,6 эВ. Калибровка энергетической шкалы проводилась по энергии связи $Au4f_{7/2}$, равной 84,0 эВ. Качественный контроль химического состава поверхности осуществлялся по обзорным спектрам с диапазоном $0 \div 1400$ эВ, с энергетическим разрешением соответствующим максимуму чувствительности энергии пропускания спектрометра HV – 50эВ и шагом развертки – 1эВ. Для анализа количественного состава и химического состояния элементов проводились съемки узких районов и использовался следующий режим: энергия пропускания спектрометра HV–25эВ, шаг развертки–0,1эВ.

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

Картирование по составу выполнялось на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S–3400N», оснащенном энергодисперсионным спектрометром производства фирмы «Oxford Instruments», ускоряющее напряжение – 5 кВ, ток пучка – 2-3 нА. Изучалась область размером 60 x 40 мкм, шаг профилирования – 0,1 мкм, размер пятна – 100 нм.

Исследование структуры пленок, интерфейса пленка/подложка и элементного состава по толщине пленки были проведены на сканирующем аналитическом **просвечивающем электронном микроскопе** Tescnaі G2 F20 S-Twin TMP производства компании FEI, разрешающая способность – 0,24 нм, ускоряющее напряжение 200 кВ, размер пятна при профилировании элементного состава (EDS) менее 1 нм, ток пучка в пикоамперном диапазоне, шаг профилирования (от точки к точке) в данном случае составил 6,36 нм (337 точек на линию). Элементный состав исследовался методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (XEDS) с разрешением по энергии ~ 136 эВ, детектор EDAX Apollo XLT (SDD), в программной оболочке EDAX TEM. Численные результаты **профилирования элементного состава по толщине** покрытия были получены путем исследования поперечного среза образца. Элементный состав приведен в атомных процентах, измерен безэталонным методом с применением алгоритма Mthin (фирмы EDAX) для тонкого образца.

Распределение элементов по толщине слоя также было изучено с применением метода **масс-спектрометрии вторичных ионов**. Измерения были выполнены на приборе Cameca IMS 5f. Cs^+ с энергией 2,25 кэВ был использован в качестве первичного иона. Величина тока – 1 нА, область сканирования - 250x250 мкм. Разрешающая способность прибора - $M / \Delta M = 300$.

Электрофизические свойства пленок были изучены методом вольт-фарадных характеристик тестовых структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП, рис. 6). Для создания структур на пленку системы Si-C-N-H, осажденную на кремниевую подложку, напыляли алюминиевый электрод (размер пятна = 1 мм). Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) структур проводились на автоматизированной установке, собранной на основе емкостных мостов E7-12 и E7-14. Измерительная частота составляла 1 МГц, амплитуда тестирующего высокочастотного сигнала 20 мВ. Для задания напряжения смещения на образце использовался цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) в комплекте с усилителем постоянного напряжения, либо внутренний источник измерительного моста. Управление процессом измерений осуществлялось с помощью персонального компьютера. Из полученных результатов определяли величину диэлектрической проницаемости ϵ по формуле:

$$C_d = \epsilon \epsilon_0 S / d,$$

где C_d – емкость МДП структуры, d – толщина диэлектрика, измеренная независимым методом, S – площадь МДП структуры, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума.

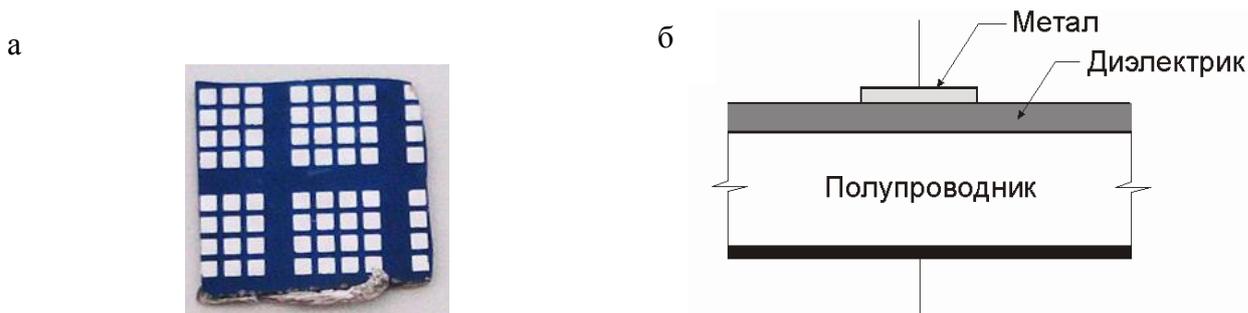


Рис. 6. Тестовый образец Al/SiC_xN_y/Si (100) для измерения диэлектрических свойств и общая схема МДП-структуры

Коэффициент пропускания пленок определяли по спектрам пропускания, полученным для структур SiC_xN_y:H / SiO₂ или SiC_x:H / SiO₂, с помощью сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC в области 200-2000 нм. По данным спектрам рассчитывали значение ширины запрещенной зоны методом Таука [253].

Твердость пленок SiC_xN_y , осажденных из БТМСЭА и БТМСФА, была изучена для пленок толщиной не менее 1 мкм методом наноиндентирования с использованием сканирующего нанотвердомера NanoScan-3D, снабженного алмазным индентером по Берковичу. Измерения проводились с максимальной нагрузкой 0,5-1,0 мкН и глубиной проникновения индентера 50-160 нм. Калибровку инструмента и анализ данных проводили по методу Оливера-Фарра [254].

Измерение твердости и модуля Юнга пленок SiC_x (SiC_xN_y), осажденных из ТМФС, проводили с использованием нанотвердомера NanoTest, снабженного индентером по Берковичу, с максимальными нагрузками 10, 20, 50 и 100 мН. Расчеты также проводили по методу Оливера-Фарра. Твердость была рассчитана по формуле:

$$H = \frac{P_{\max}}{A},$$

где P_{\max} – максимальная приложенная нагрузка, A – площадь контакта индентера с образцом. Модуль Юнга образцов определяли по углу наклона кривой разгрузки с помощью следующих соотношения:

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} = \left(\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right)^{-1},$$

где E , E_{ind} , ν , и ν_{ind} – модули Юнга и коэффициенты Пуассона образца и индентера, соответственно.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. 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 были выбраны жидкие мономолекулярные кремнийорганические соединения бис(триметилсилил)этиламин $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$ (БТМСЭА), бис(триметилсилил)фениламин $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ (БТМСФА), триметилфенилсилан PhSiMe_3 (ТМФС). Первые два соединения относятся к классу дисилазанов, в их структуре присутствуют связи Si-C, Si-N и C-N, а отличаются они лишь типом заместителя у атома азота. Дополнительно, для сравнения был выбран предшественник, не содержащий азот в своем составе, и для осаждения пленок SiC_xN_y использовался в смеси с аммиаком. С целью определения влияния строения исходного соединения на состав, структуру и свойства пленок, эксперименты проводились в одних и тех же условиях осаждения при варьировании типа используемого КОС.

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.

При исследовании свойств выбранных соединений также, для сравнения, приведены свойства гексаметилдисилазана (ГМДС), который в настоящий момент является наиболее широко используемым предшественником для синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y). Эти результаты также получены впервые.

Некоторые результаты по исследованию соединения БТМСЭА методами ИК-, УФ-спектроскопии и тензиметрии были получены ранее и представлены в работе [255]. Ниже они приведены для сравнения с другими веществами. Результаты по характеризации ТМФС и БТМСФА, представленные в данном разделе, опубликованы в [243]

ИК-спектроскопия. Метод ИК-спектроскопии был применен для подтверждения типов присутствующих связей в молекуле вещества. Кроме того, он дает косвенную информацию о чистоте продукта синтеза. ИК-спектры БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС представлены на рис. 7. Более подробно положение полос поглощения описано в Приложении 1. Идентификация полос в ИК-спектрах была проведена согласно литературным данным, представленным в Литературном обзоре (Раздел 1.5.3.). Выбранные соединения относятся к классам дисилазанов (БТМСЭА и БТМСФА) и силанов (ТМФС). В ИК-спектрах БТМСЭА и БТМСФА обнаружены полосы поглощения,

соответствующие валентным колебаниям групп Si-N-Si (840 и 920 см^{-1}), валентным колебаниям групп Si-CH_n (1210 - 1260 см^{-1}), и валентным колебаниям групп CH_n (1490 - 1550 см^{-1}), подтверждающие присутствие дисилазанового скелета в молекулах веществ (рис 7а).

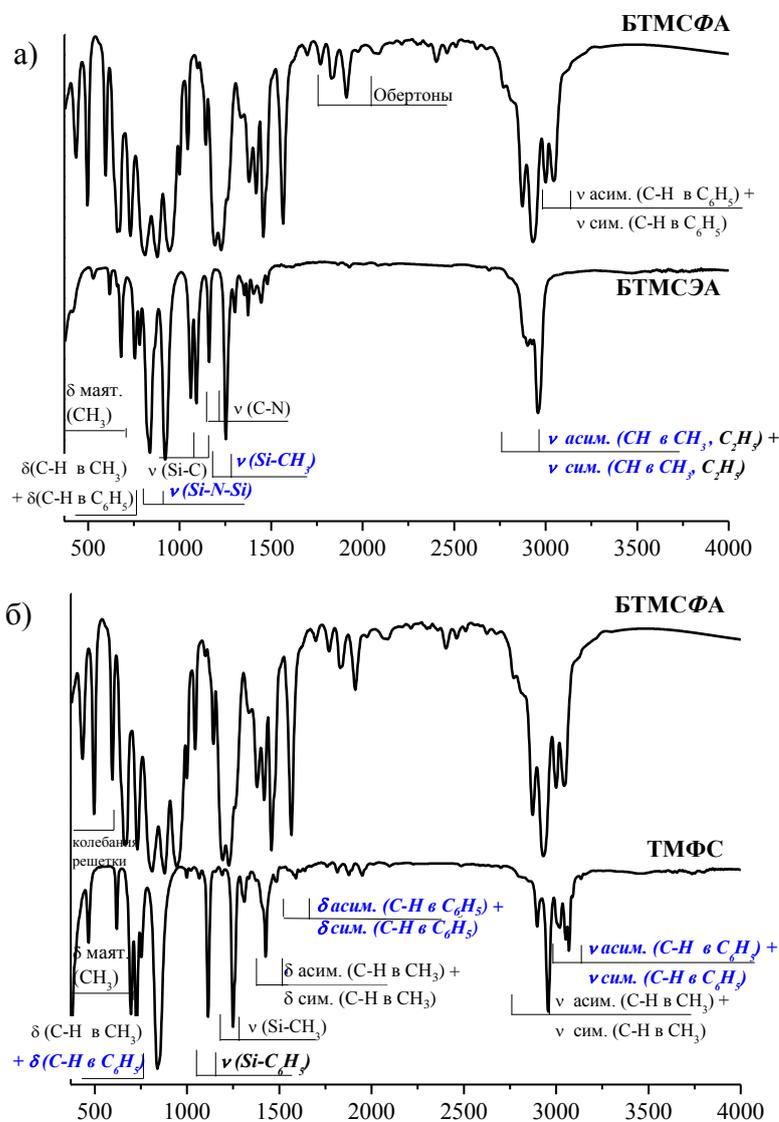


Рис. 7. Сопоставление ИК-спектров соединений: (а) - БТМСЭА и БТМСФА, (б) - БТМСФА и ТМФС

В области 1160 - 1210 см^{-1} присутствуют полосы поглощения, которые соответствуют валентным колебаниям связи C-N. Кроме того, в ИК-спектрах содержатся полосы поглощения в области ниже 700 см^{-1} , что свидетельствует о наличии связи Si-C и групп (-CH₃) в Si(CH₃)_x (маятниковые колебания). На рис. 7б сопоставлены ИК-спектры двух фенилсодержащих веществ – БТМСФА и ТМФС. Присутствие в их составе фенильной группы подтверждается наличием полос поглощения в областях 2950 - 3150 и 1350 - 1500 см^{-1} , относящихся к валентным и деформационным колебаниям C-H в группе C₆H₅, соответственно. Отличительной особенностью ИК-спектра ТМФС является наличие

полосы поглощения $1100-1170\text{ см}^{-1}$, свидетельствующей о присутствии фрагмента $\text{Si-C}_6\text{H}_5$. Данные о положении полос в ИК-спектрах соединений-предшественников и их расшифровка позволяют получить более полную и достоверную информацию при расшифровке ИК-спектров пленок, осажденных из соответствующих веществ.

УФ-исследования. Чувствительность соединений к ультрафиолетовому (УФ) излучению вызывает интерес в случае использования их в качестве предшественников в процессах UV CVD. Положение полос поглощения в УФ-спектре веществ определяет тип и характеристики эксимерной лампы, необходимой для возбуждения соединения-предшественника по тем или иным связям. В настоящей работе для синтеза пленок применялся иной метод – PE CVD, однако, данные об УФ-чувствительности приведены в качестве характеристики веществ как предшественников в процессах осаждения из газовой фазы в целом.

На рис. 8 представлены УФ-спектры БТМСЭА (а), БТМСФА (б) и ТМФС (в). Область спектральной чувствительности предшественников к УФ излучению меняется в зависимости от их строения. В далекой УФ-области поглощают соединения, имеющие предельные органические радикалы, причем их $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - переходы являются наиболее коротковолновыми. При наличии в молекуле гетероатомов типа O, N, S и др. в оптических спектрах веществ выше 180 нм наблюдаются слабые и средние по интенсивности полосы $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов. Особенностью УФ-спектров фенилсодержащих веществ БТМСФА и ТМФС является область от 250 до 320 нм, ответственная за $\pi-\pi^*$ переходы в ароматическом кольце.

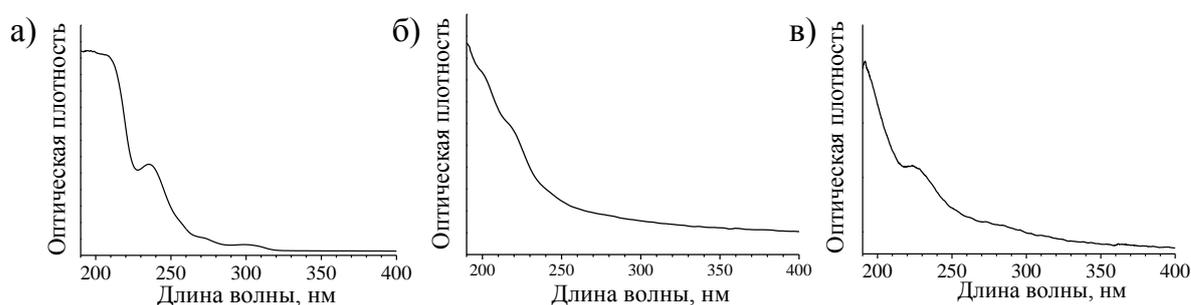


Рис. 8. УФ-спектры соединений: (а) - БТМСЭА, (б) - БТМСФА и (в) - ТМФС

Термические свойства КОС. Для выбора оптимальных условий проведения процессов химического осаждения их газовой фазы необходимы данные по температурной зависимости давления насыщенного пара и термической стабильности веществ. Для оценки летучести соединений было проведено исследование с привлечением КТА.

На рис. 9 приведены кривые термоаналитических и термогравиметрических эффектов поведения веществ, полученные в аналогичных условиях (T до $230\text{ }^{\circ}\text{C}$) в инертной атмосфере при скорости нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Согласно данным комплексного термического анализа, все исследуемые вещества испаряются в интервале температур от 20 до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, о чем свидетельствуют эндо-эффекты на кривых ДТА. Отсутствие экзо-эффектов на этих кривых говорит о том, что переход в газовую фазу веществ происходит без разложения. На основании данных ТГ сделана качественная оценка летучести КОС. Обнаружено, что в ряду ГМДС – БТМСЭА – ТМФС – БТМСФА наблюдается снижение их летучести.

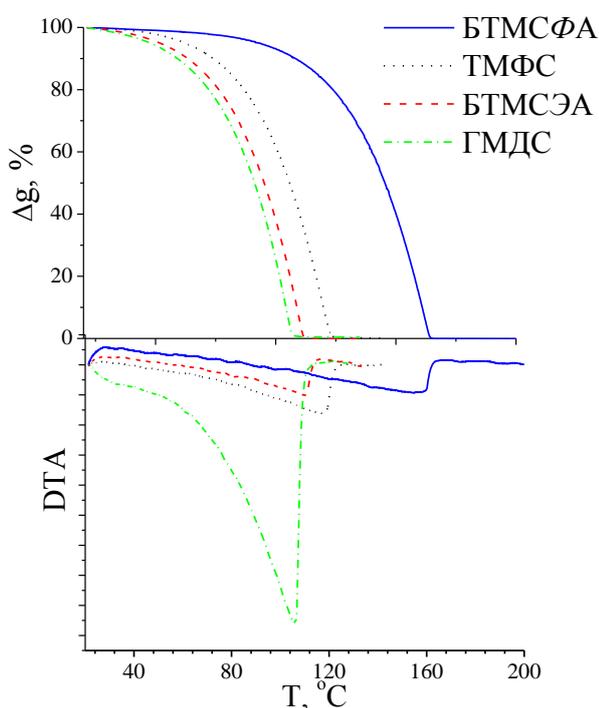


Рис. 9. Результаты анализа КТА

Тензиметрические исследования КОС. Более достоверные, уже количественные данные о летучести соединений позволяет получить их исследование методом тензиметрии. Впервые измерены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования для ТМФС и БТМСФА, а также для гексаметилдисилазана $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (ГМДС). В табл. 9 приведены полученные экспериментальные данные в виде зависимостей $\ln P(\text{атм.}) = A - B/T$ (К) в температурном интервале T , из которых рассчитаны термодинамические параметры процесса испарения, а также значения давления насыщенного пара при комнатной температуре и термодинамические характеристики процессов испарения для выбранных кремнийорганических предшественников.

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

Вещество	$\ln P(\text{атм.}) = A - B/T(\text{К})$		P (мм рт. ст.) при $T_{\text{комн}}$	$\Delta H_{\text{исп}}$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{\text{исп}}$ 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

По данным измерения давления насыщенного пара в процессе нагрева и охлаждения, изученные соединения имеют достаточную летучесть и термическую устойчивость, что позволяет использовать их в качестве предшественников при осуществлении процессов химического осаждения из газовой фазы. На рис. 10 сопоставлены температурные зависимости давления насыщенного пара БТМСФА, БТМСЭА, ТМФС и ГМДС. Давление насыщенного пара веществ класса дисилазанов увеличивается в ряду $P(\text{БТМСФА}) < P(\text{БТМСЭА}) < P(\text{ГМДС})$ с ростом молекулярной массы на 2 порядка. 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 наибольшее влияние оказывает принадлежность к определенному классу соединений. В данном случае, давление насыщенного пара выше у соединений класса дисилазанов, нежели соединений класса органосилазанов. Представленные тензиметрические данные хорошо согласуются с результатами ДТА-ТГ, описанными выше, а также дополняют количественными данными.

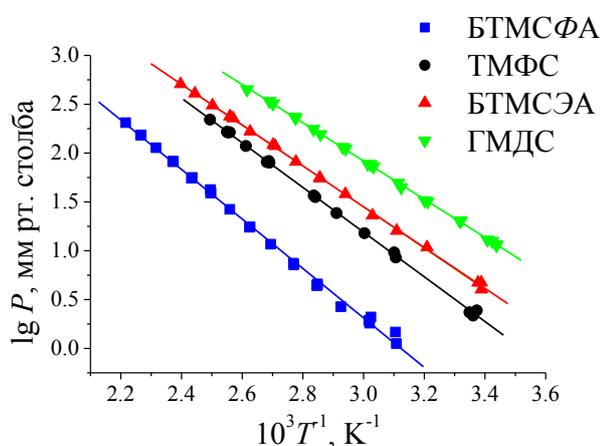


Рис. 10. Температурные зависимости давления насыщенного пара кремнийорганических соединений

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

В данном разделе представлены результаты термодинамического моделирования процессов осаждения из газовой фазы при использовании в качестве предшественников БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС, а также различных дополнительных газов (He, NH₃). Данный метод позволяет определить равновесный состав осаждаемых фазовых комплексов, парциальные давления газообразных компонентов системы при варьировании условий проведения эксперимента (температура, состав газовой смеси, общее давление) в широких пределах. Эта информация оказывается полезной при выборе оптимальных условий проведения процессов, а также позволяет судить об общих тенденциях изменения состава как осаждаемого продукта, так и газовой фазы, что особенно интересно, поскольку в настоящий момент набор методов, позволяющих анализировать газовую фазу *in situ* невелик. Однако нужно учитывать, что результаты термодинамического моделирования, рассчитанные для равновесного состояния, могут быть использованы лишь как оценочные при проведении неравновесных процессов (с участием ВЧ-излучения, в потоке и т.д.).

Термодинамическое моделирование проводили при варьировании состава входной газовой смеси, общего давления и температуры. Для моделирования нами были выбраны условия, близкие к реальным экспериментальным условиям: температурный интервал 550-1000°C, общее давление в системе $P_{\text{общ}} = 10^{-3} - 10$ мм рт. ст. Состав исходной газовой смеси выражался через мольное отношение $R = n(\text{Доп. газ})_{\text{исх}}/n(\text{КОС})_{\text{исх}}$, значение которого варьировалось в интервале от 0 до 5. В расчетах учитывали до 100 молекулярных форм газовой фазы и конденсированных фаз (табл. 10). Исходя из литературных данных, рассматривали возможность осаждения следующих конденсированных фаз: Si (твердый и жидкий), C (графит), α -SiC, α -Si₃N₄. Термодинамические свойства фаз взяты из информационного фонда БНД СМЭТ. Расчет условий фазовых равновесий проводили с использованием стандартного программного обеспечения БНД СМЭТ [247]. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ $\Delta_f H_{298K}^0$, S_{298K}^0 , $C_p^0 = f(T)$. Считалось, что конденсированные фазы являются фазами постоянного состава, а газообразные соединения подчиняются закону идеального газа. Для тройного соединения карбонитрида кремния термодинамические данные отсутствуют, однако предполагалась возможность его образования в области совместного осаждения нитрида и карбида кремния [255-256]. Расчеты равновесного состава для реактора проточного типа сводились к минимизации отношения свободной энергии Гиббса к количеству одного

из неосаждаемых элементов при ограничениях, задаваемых условиями материального баланса системы [256]. Параметры расчета близки к условиям экспериментов по получению пленок карбонитрида кремния, результаты которых представлены в разделе 3.3. Результаты термодинамического моделирования приведены в работах [257-258].

Т а б л и ц а 10

**Молекулярные формы газовой фазы, которые учитывались при расчете состава
равновесной газовой фазы в системе Si-C-N-H-He**

Система элементов	Молекулярные формы
Si	Si, Si ₂ , Si ₃
C	C, C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅
N	N, N ₂ , N ₃
H	H, H ₂
He	He
Si-H	SiH, SiH ₂ , SiH ₃ , SiH ₄
C-H	CH, CH ₂ , CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₆ , C ₃ H, C ₃ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈
N-H	NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₂ , N ₂ H ₄ , N ₃ H
Si-N	SiN
Si-C	SiC, SiC ₂ , Si ₂ C
C-N	CN, CN ₂ , CN ₂ , C ₂ N, C ₂ N, C ₂ N ₂ , C ₃ N, C ₄ N, C ₄ N ₂ , C ₅ N, C ₆ N, C ₆ N ₂ , C ₇ N, C ₈ N, C ₈ N ₂ , C ₉ N, C ₁₀ N, C ₁₀ N ₂ , C ₁₁ N
Si-C-H	SiCH ₆ , SiC ₂ H ₈ , SiC ₃ H ₁₀ , SiC ₄ H ₁₂
C-N-H	CNH, CNH, C ₂ NH, C ₃ NH, C ₅ NH, C ₇ NH, C ₉ NH, C ₁₁ NH, CNH ₅ , C ₂ NH ₇ , C ₃ NH ₉ , CN ₂ H ₆ , C ₂ N ₂ H ₈ , C ₂ N ₂ H ₈ , C ₃ N ₂ H ₁₀ , C ₄ N ₂ H ₁₂
Si-C-N-H	SiC ₄ N ₂ H ₁₄ , SiC ₅ N ₂ H ₁₆ , SiC ₅ N ₄ H ₁₈ , SiC ₆ N ₄ H ₂₀ , Si ₂ C ₆ NH ₁₉ , Si ₂ C ₈ N ₂ H ₂₄

**3.2.1. CVD-диаграммы и состав пленок, получаемых из смесей БТМСЭА + He
и БТМСЭА + NH₃**

На рис. 11-13 представлены результаты термодинамического моделирования процессов с участием БТМСЭА и He или NH₃ при варьировании общего давления, температуры и состава исходной газовой смеси.

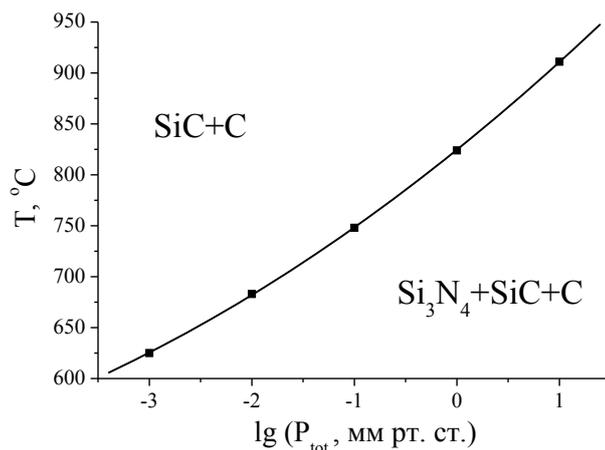


Рис. 11. Зависимость положения фазовой границы $\text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$ от общего давления для системы БТМСЭА + He

Как и следовало ожидать, фазовый и элементный состав осаждаемого продукта зависит от параметров процесса: температуры осаждения, общего давления и состава исходной газовой смеси. Термодинамическое моделирование показало, что при использовании смеси БТМСЭА + He во всем изучаемом диапазоне температур и давлений могут находиться два фазовых комплекса – $\text{SiC} + \text{C}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$ (рис. 11), при этом первый фазовый комплекс имитирует выделение карбонизированного карбида кремния SiC_{1+z} , второй – осаждение пленки карбонитрида кремния SiC_xN_y в смеси с элементарным углеродом. Положение границы – $\text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$ зависит от общего давления в системе, при этом с ростом общего давления наблюдается ее смещение в область более высоких температур. Тем не менее, температурная граница не опускается ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ при значении суммарного давления в заданном интервале.

На рис. 12а представлена CVD диаграмма при использовании исходной газовой смеси БТМСЭА + NH_3 . Значение общего давления в системе было выбрано 10^{-2} мм рт. ст., что близко к реальному давлению, использовавшемуся при проведении экспериментов, описанных в разделе 3.3. Видно, что фазовый состав сильно зависит от температуры осаждения и соотношения $P(\text{NH}_3)/P(\text{БТМСЭА})$ в исходной газовой смеси. При $P(\text{NH}_3)/P(\text{БТМСЭА}) < 1,75$ происходит образование двух фазовых комплексов $\text{SiC} + \text{C}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$, положение температурной границы смещается в более высокотемпературную область с ростом доли аммиака в смеси. При $P(\text{NH}_3)/P(\text{БТМСЭА}) > 1,75$ становится возможным образование смеси $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ в низкотемпературной области. Температурные границы $\text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ в этом случае также смещаются в сторону более высоких температур с ростом содержания аммиака.

Поскольку термодинамическое моделирование показало значительное изменение фазового состава осаждаемого продукта, ожидается и различие в составе газовой фазы. На рис. 12б-г показаны температурные зависимости равновесных парциальных давлений газовых специй при различных составах входной газовой смеси. При разложении чистого БТМСЭА прогнозируется наличие CH_4 , N_2 и H_2 в качестве основных газовых специй. Добавление в газовую фазу аммиака в количестве меньшем, чем БТМСЭА, не приводило к значительному изменению как фазового состава твердого осадка, так и состава газовой фазы. Основными компонентами газовой фазы при использовании смеси БТМСЭА + NH_3 с избытком аммиака являются H_2 , N_2 , CH_4 , NH_3 , причем с ростом соотношения $P(\text{NH}_3)/P(\text{БТМСЭА})$ и температуры происходит увеличение вклада молярной доли N_2 .

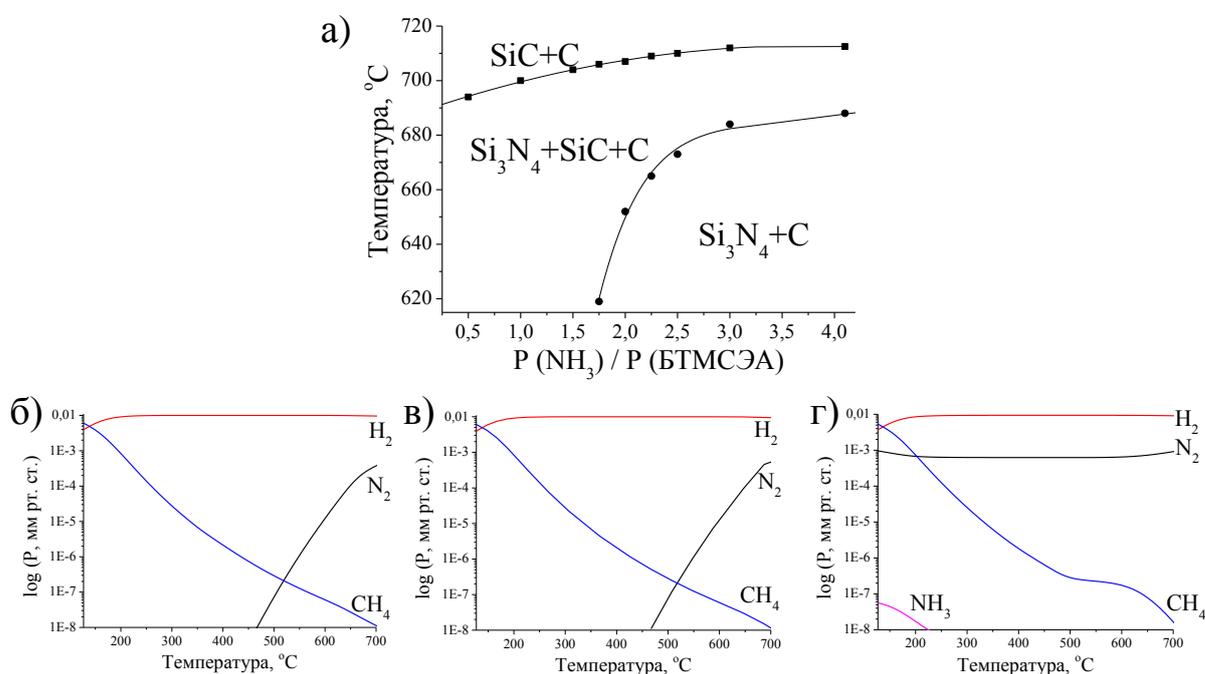


Рис. 12. CVD диаграмма системы БТМСЭА + NH_3 при общем давлении 0,01 мм рт. ст. (а) и температурные зависимости равновесных парциальных давлений газовых форм при различных составах входной газовой смеси: $P(\text{NH}_3)/P(\text{БТМСЭА}) = 0$ (б), $P(\text{NH}_3)/P(\text{БТМСЭА}) = 0,5$ (в), $P(\text{NH}_3)/P(\text{БТМСЭА}) = 4$ (г)

3.2.2. CVD-диаграммы и состав пленок, получаемых из смесей БТМСФА + He и БТМСФА + NH_3

На рис. 13-14 представлены результаты термодинамического моделирования процессов с участием БТМСФА и He или NH_3 при варьировании общего давления, температуры и состава исходной газовой смеси. Стоит отметить, что результаты расчетов близки для систем с БТМСЭА и БТМСФА. Различие в валовом элементном составе для данных предшественников

проявляется в содержании углерода: для БТМСЭА оно составляет 8 атомов на 1 молекулу соединения, для БТМСФА – 12. Данный факт приводит к незначительному смещению фазовых границ при переходе от одного предшественника к другому.

Результаты моделирования фазового состава в зависимости от общего давления для системы БТМСФА + Не приведены на рис. 13. Во всем диапазоне выбранных температур и давлений присутствует одна фазовая граница SiC + C | Si₃N₄ + SiC + C, положение которой смещается в область более высоких температур с ростом общего давления в системе. Такую же картину мы наблюдали при моделировании фазовых комплексов, образующихся из смеси БТМСЭА + Не. Несмотря на увеличение количества углерода в системе, содержащей БТМСФА, границы фазовых комплексов не смещаются. Таким образом, термодинамическое моделирование позволяет более или менее однозначно определить область совместного осаждения нитрида и карбида кремния при вариации элементов в составе молекулы исходного вещества.

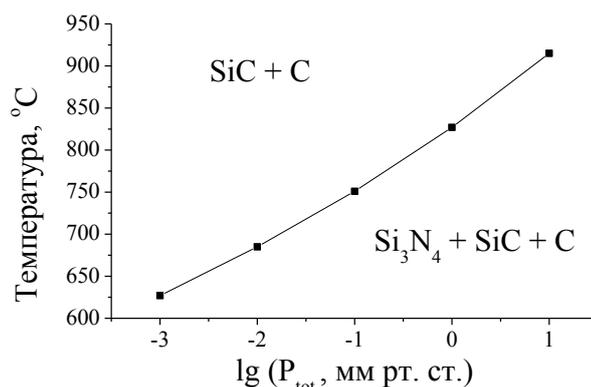


Рис. 13. Зависимость положения фазовой границы SiC + C | Si₃N₄ + SiC + C от общего давления для системы БТМСФА + Не

На рис. 14а представлена CVD фазовая диаграмма при использовании исходной газовой смеси БТМСФА + NH₃. Стоит отметить, что как и в случае системы БТМСЭА + NH₃, фазовый состав меняется при варьировании соотношения P(NH₃)/P(БТМСФА), при этом осаждаются следующие фазовые комплексы: SiC + C | Si₃N₄ + SiC + C | Si₃N₄ + C. Положение границ между ними соответствует приведенным ранее для соединения БТМСЭА. Состав газовой фазы также практически не отличается, что можно видеть на рис. 14б-г. При соотношении реагентов P(NH₃)/P(КОС) = 0 и 0,5 в случае БТМСФА наблюдается более быстрое уменьшение содержания CH₄ с ростом температуры: в системе БТМСЭА + NH₃ метан наблюдается при температурах до 700°C, в то время, как в случае системы БТМСФА + NH₃

он исчезает уже при 560 °С. Аналогично, в системе БТМСЭА + NH₃ наблюдается появление N₂ в составе газовой смеси при более низких температурах синтеза.

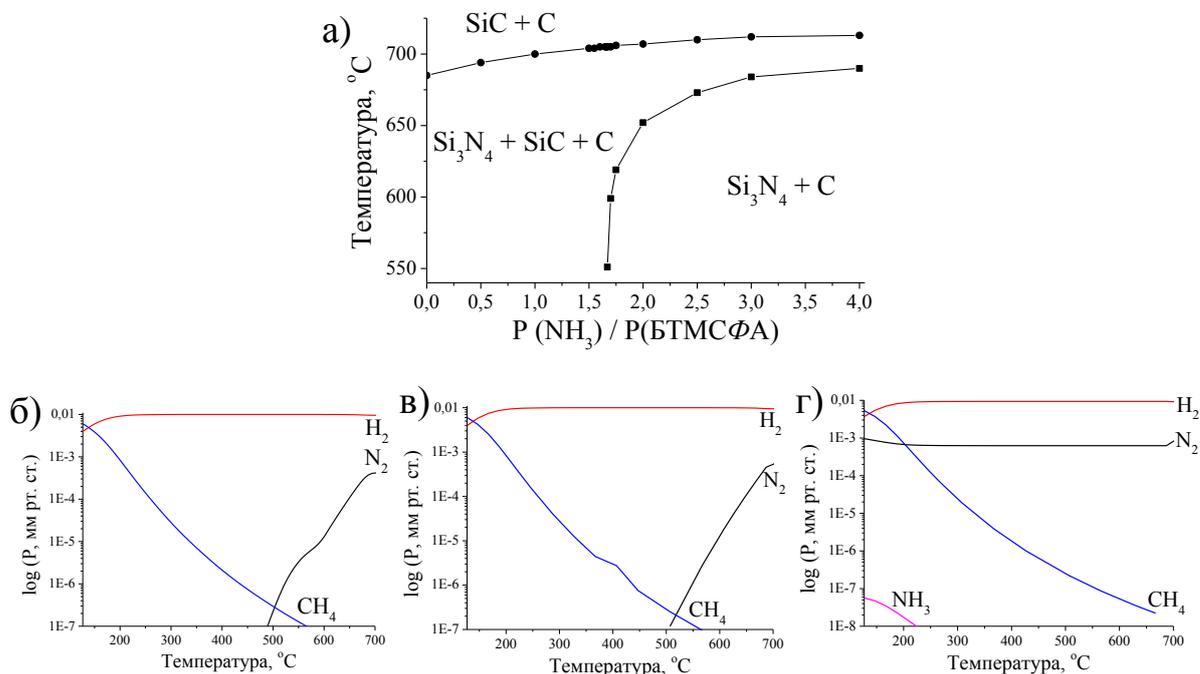


Рис. 14. CVD диаграмма системы БТМСЭА + NH₃ при общем давлении 0,01 мм рт. ст. (а) и температурные зависимости равновесных парциальных давлений газовых форм при различных составах входной газовой смеси: $P(\text{NH}_3)/P(\text{BTMSiA}) = 0$ (б), $P(\text{NH}_3)/P(\text{BTMSiA}) = 0,5$ (в), $P(\text{NH}_3)/P(\text{BTMSiA}) = 4$ (г)

3.2.3. CVD диаграммы и состав пленок, получаемых из смеси ТМФС + He и ТМФС + NH₃

Ниже представлены результаты термодинамического моделирования процесса CVD с использованием ТМФС в качестве предшественника (рис. 15). Расчеты проводились в температурном интервале 130-830°С для различных составов исходной газовой смеси ТМФС + NH₃, при пониженном общем давлении в системе (0,01 мм рт. ст.), типичном в случае использования плазмохимических методов проведения процесса. Состав исходной газовой смеси выражался через входные молярные отношения $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFS})$.

На рис. 15а приведена CVD-диаграмма, показывающая температурные границы возможных осаждаемых фазовых комплексов при проведении процесса в условиях термического разложения реагента в смеси с аммиаком. На диаграмме можно обнаружить области соосаждения различных наборов фаз. При осаждении в отсутствие аммиака

или в области температур выше 700°C прогнозируется получение смеси $\text{SiC} + \text{C}$. Введение небольших количеств аммиака приводит к совместному осаждению фаз $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$ наряду с графитом в широкой области температур. При повышении соотношения $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFC}) > 1,34$ наблюдается осаждение фаз $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$, и только в узкой области повышенных температур возможно получение фазового комплекса $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$. С ростом общего давления в системе температуры фазовых границ повышаются. Стоит отметить, что положение границы $\text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$ практически не изменяется по сравнению с системами $\text{BTMCЭA} + \text{NH}_3$ и $\text{BTMCФA} + \text{NH}_3$, в то время как граница $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ смещается в область более высоких температур. Состав газовой фазы при введении аммиака схож с представленным выше для системы $\text{BTMCЭA} + \text{NH}_3$. При $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFC}) = 0$ в равновесной газовой фазе присутствуют только H_2 и CH_4 , что обусловлено отсутствием азота в составе молекулы исходного вещества.

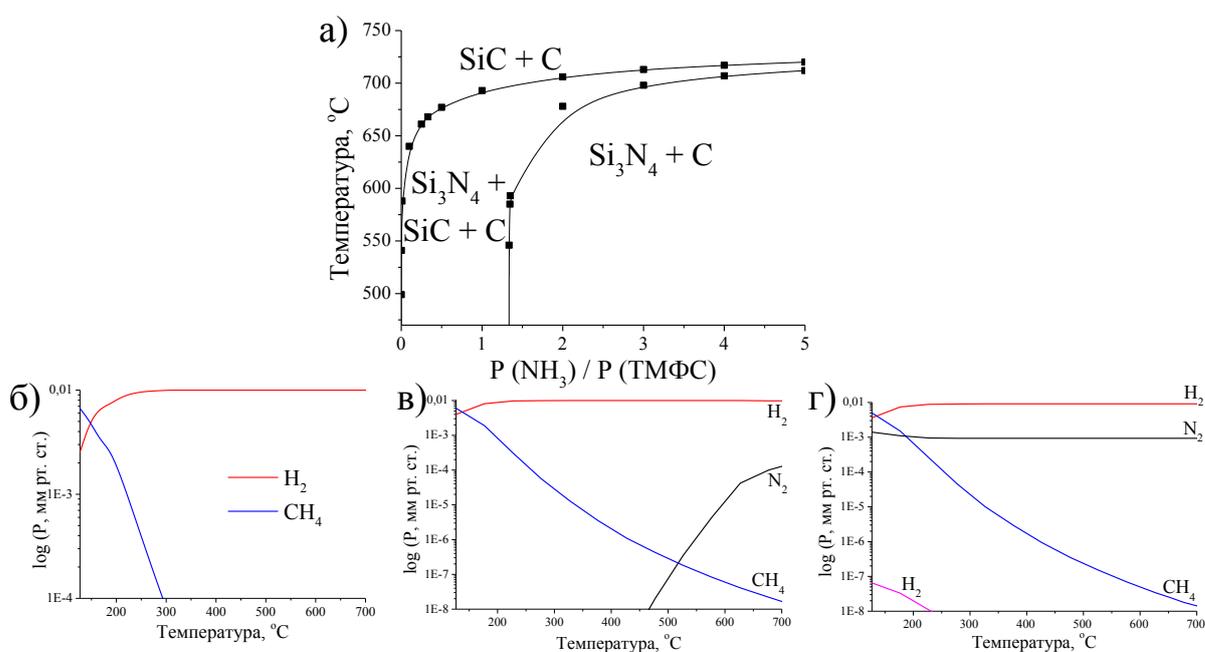


Рис. 15. CVD-диаграмма системы $\text{TMFC} + \text{NH}_3$ при общем давлении 0,01 мм рт. ст. (а) и температурные зависимости равновесных парциальных давлений газовых форм при различных составах входной газовой смеси: $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFC}) = 0$ (б), $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFC}) = 0,5$ (в), $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFC}) = 4$ (г)

Моделирование показало, что в условиях термодинамического равновесия:

1. Использование соединений BTMCЭA и BTMCФA в смеси с гелием приводит к образованию двух фазовых комплексов: $\text{SiC} + \text{C}$ (высокотемпературный), $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$ (низкотемпературный). Повышение общего давления в системе сдвигает границы на CVD диаграмме в область более высоких температур.

2. Введение аммиака в исходную газовую смесь во всех случаях приводит к образованию фазовых комплексов $\text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$, однако во всем диапазоне исследованных условий не удается получить продукт, не содержащий примеси элементарного углерода. Рост содержания аммиака в исходной газовой смеси приводит к увеличению области условий получения продукта, содержащего азот.

3. 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.

Таким образом, по результатам термодинамического моделирования синтез в присутствии аммиака позволяет получить пленки разного фазового состава: $\text{SiC} + \text{C}$, $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$. Для каждого случая определены условия совместного осаждения фаз карбида и нитрида кремния в температурном интервале ниже 750°C . Показано, что введение большого содержания NH_3 уменьшает температурный интервал совместного образования фазового комплекса $\text{SiC} + \text{Si}_3\text{N}_4$. Использование модели, не учитывающей энергии связи в соединении-предшественнике, приводит к выводу о том, что изменение состава исходной газовой смеси от $\text{SiC}_4\text{N}_{0,5}\text{H}_{6,5} + x\text{He}$, соответствующей БТМСЭА, к $\text{SiC}_6\text{N}_{0,5}\text{H}_{6,5}$ (БТМСФА) + $x\text{He}$ и $\text{SiC}_9\text{H}_{14}$ (ТМФС) + $x\text{He}$ не оказывает существенного влияния на положение температурных границ образования фазовых комплексов. Влияние строения соединения-предшественника (типов присутствующих в нем связей) на состав и строение осаждаемых пленок может быть обнаружено путем сопоставления результатов термодинамического моделирования (по которым осажденные пленки должны быть весьма схожими по составу и строению) и результатов исследования экспериментально полученных пленок карбонитрида кремния.

Стоит отметить, что для всех реагентов в изученном диапазоне температур применение термического метода активации газовой фазы должно приводить к образованию кластеров разупорядоченного углерода. Одним из возможных путей решения данной проблемы является введение в реакционную зону дополнительного количества водорода или создание специфических неравновесных условий с дополнительной активацией газовой фазы и использованием соответствующих методов синтеза: PECVD, UVCVD [259-262]. В данной работе для осаждения пленок из рассмотренных кремнийорганических предшественников был применен метод PECVD.

3.3. Синтез и исследование физико-химических свойств пленок карбонитрида кремния

3.3.1. Синтез и характеристика пленок, полученных из БТМСЭА

Пленки карбонитрида кремния состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) были синтезированы в процессе плазмостимулированного химического осаждения из бис(триметилсилил)этиламина $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$ (БТМСЭА). В качестве дополнительного газа использовался гелий или аммиак. При проведении экспериментов источник БТМСЭА находился при комнатной температуре, парциальное давление газовых реагентов в реакторе регулировали вентилями. С учетом результатов термодинамического моделирования были выбраны условия проведения экспериментов. Соотношение давлений поддерживали постоянным и равным $P(\text{БТМСЭА})/P(\text{доп. газ}) = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ (мм рт. ст.)} / 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ (мм рт. ст.)} = 2,5 : 1$. Температуру синтеза пленок изменяли в диапазоне $100\text{-}700^\circ\text{C}$. Удельная мощность ВЧ разряда была постоянной и составляла $0,17 \text{ Вт/см}^3$. Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [263-265].

Скорость осаждения слоев $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y). По данным измерений методами лазерной и спектральной эллипсометрии, толщина синтезированных пленок карбонитрида кремния варьировалась от 170 до 200 нм. Скорость роста была рассчитана, как отношение толщины пленки ко времени ее синтеза. Полученная зависимость скорости роста пленок от температуры синтеза представлена на рис. 16.

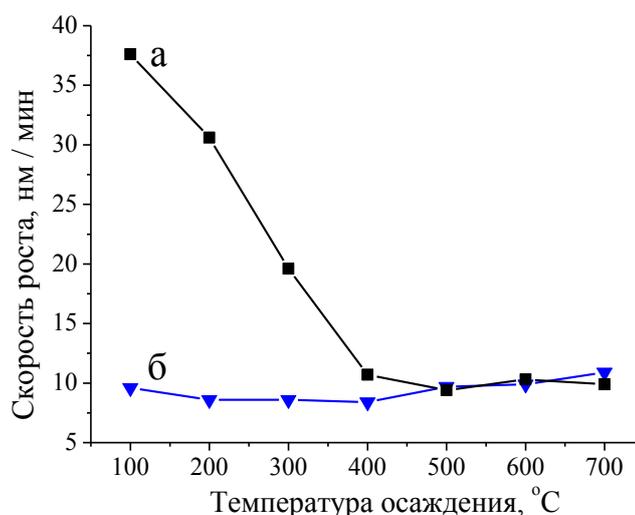


Рис. 16. Зависимость скорости роста пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСЭА и дополнительного газа-активатора: гелий – (а), аммиак – (б) от температуры синтеза

Скорость роста пленок, осажденных из смеси БТМСЭА + He, значительно изменяется при варьировании температуры осаждения. При увеличении температуры от 100 до 400°C ее значение уменьшается от 38 до 10 нм/мин, что характерно для плазмохимического процесса: происходит изменение механизма роста, в том числе, увеличение скоростей десорбции частиц с поверхности подложки и травления плазмой растущей пленки. Такое поведение отмечается в литературе [100]. При дальнейшем увеличении температуры синтеза скорость роста остается приблизительно постоянной и составляет около 10 нм/мин. При этом стоит отметить отсутствие увеличения скорости роста с температурой в высокотемпературной области осаждения, что могло бы наблюдаться в связи с термическим разложением исходного кремнийорганического вещества. Однако, как было обнаружено при проведении контрольного эксперимента, термическое разложение БТМСЭА без участия плазмы при температуре 700°C в течении часа не привело к росту пленки. Таким образом, в данном случае, несмотря на использование высоких температур осаждения, определяющее значение в процессе активации газовой фазы имеет именно ВЧ-излучение.

Использование аммиака в качестве дополнительного газа приводит к незначительному изменению скорости осаждения слоев с ростом температуры синтеза. При температурах осаждения 100-400°C наблюдается значительное различие в поведении обсуждаемой зависимости для систем БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH₃. Так, введение аммиака в состав газовой фазы приводит к значительному снижению скорости роста пленок, что может быть вызвано протеканием химических реакций с участием активированных фрагментов БТМСЭА и аммиака. Более подробное описание данного явления приведено ниже при обсуждении физико-химических свойств пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), полученных из БТМСЭА. Значения скорости роста во всем изучаемом диапазоне температур T_{осажд.} = 100-700°C невысоки и составляют 9-12 нм/мин, что важно для создания технологического процесса, где необходимо проводить осаждение покрытий точно заданной толщины, например, в микроэлектронике.

3.3.1.1. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси БТМСЭА и гелия

Для характеристики химического состава пленок использовались данные ИК-, КР-, РФЭ-спектроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), энергодисперсионной спектроскопии (EDX).

На рис. 17 представлены ИК-спектры поглощения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных при температурах 100-700°C из смеси БТМСЭА и гелия, а также спектр исходного соединения БТМСЭА. Интерпретация ИК-спектров была проведена на основании литературных данных [89,91,93,104,135,266-268]. Для всех пленок следует отметить наличие широкой полосы в области 600-1300 cm^{-1} , в которой можно выделить компоненты, соответствующие колебаниям связей в группах Si-C (830 cm^{-1}), Si-N (940 cm^{-1}), Si-CH_n-Si / Si-O-C (1020 cm^{-1}) и Si-CH₃ (1260 cm^{-1}). Заметим, что ИК-спектры пленок, полученных при низких температурах, близки к спектру исходного вещества БТМСЭА, что указывает на встраивание в структуру пленки отдельных фрагментов соединения-предшественника. В литературе такие пленки, ИК-спектр которых близок к ИК-спектру исходного соединения и включает различные типы водородсодержащих связей, принято называть органическими «полимерными» или «полимероподобными» пленками [270-272]. В спектрах пленок, полученных при более высоких температурах осаждения, наблюдается сужение указанной выше полосы, а также наличие единственного максимума в области 860-900 cm^{-1} . При увеличении температуры этот максимум смещается в положение, соответствующее колебаниям связей Si-C, что указывает на образование соединения, в котором кремний преимущественно связан с углеродом. Действительно, в предварительном исследовании в [255] методом термодинамического моделирования в условиях равновесного процесса было показано предпочтительное образование смеси фаз SiC + C при температурах выше 750 °C. В связи с этим в данной работе, пленки, полученные при высоких температурах синтеза и не содержащие фрагментов C-H, мы будем называть «неорганическими». Однако использование в эксперименте плазмы существенно снижает температурные границы изменения химического состава. В спектрах низкотемпературных пленок присутствуют также пики, соответствующие колебаниям водородсодержащих связей в группах C-H (2903 и 2967 cm^{-1}), N-H (3360 cm^{-1}) и Si-CH₃ (1240-1260 cm^{-1}), присутствие которых не наблюдали в спектрах пленок, полученных при температурах выше 400°C.

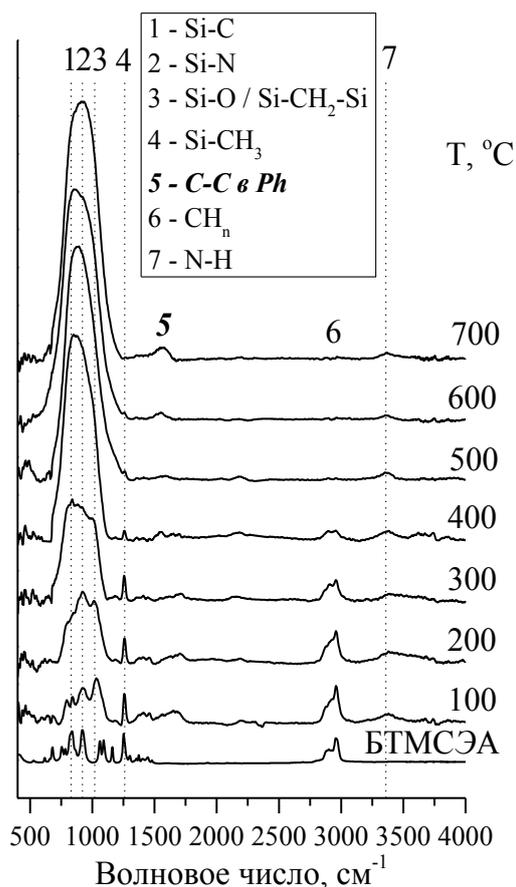


Рис. 17. ИК-спектры исходного соединения БТМСЭА и пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСЭА и гелия при разных температурах синтеза

Данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами проведенного ранее РФЭС-анализа пленок. Разделение перекрывающихся фотоэлектронных пиков на отдельные компоненты, представляющие собой смесь функций Гаусса и Лорентца, осуществлялось с использованием программы “XPSPEAK95 Version 2.0”.

Фотоэлектронный пик $N1s$ (рис. 18а) представляет собой суперпозицию двух компонент с энергиями связи 397,3-398,0 и 399,0-399,7 эВ, относящихся к связям N-Si и N-C, соответственно [28,273]. При температуре синтеза 100°C вклад обеих компонент сравним, как будет показано ниже. При увеличении температуры синтеза наблюдается существенное увеличение относительного вклада компоненты N-Si.

Фотоэлектронный пик $C1s$ (рис. 18б) представляет собой суперпозицию как минимум трех компонент, которые локализованы вблизи энергий связи 283,6-284,3, 284,3-284,8 и 286,7-287,9 эВ. Положение первого пика характерно для связи C-Si, в то время как второй пик соответствует связям C-C / C-H, третий – связи C-O [28,274-275]. Для спектров пленок, полученных при 100°C, положение основного пика (284,2 эВ) является промежуточным между энергиями связи C-Si и C-C/C=C (C-H). Такое поведение может объясняться наличием

в низкотемпературной «органической» пленке фрагментов со всеми возможными окружениями этих элементов. Доминирующим пиком в спектрах пленок, полученных при температурах 400 и 700°C, является пик, соответствующий энергии связи C-Si. Следует отметить, что при увеличении температуры от 400 до 700°C наблюдается увеличение вклада пика связи C-C. Присутствие фрагментов со связями C-C/C=C может быть отнесено как к образованию соединения SiC_xN_y с повышенным содержанием углерода, так и к выделению кластеров элементарного углерода. Во всех спектрах присутствует небольшой пик в области 286,7-287,7 эВ, обусловленный наличием кислородсодержащих групп типа C-O и C=O.

Фотоэлектронный пик кремния $\text{Si}2p$ (рис. 18в) имеет единственный максимум с положением 101,2-101,7 эВ. Ширина данного пика превышает 2 эВ, что можно интерпретировать как суперпозицию минимум двух отдельных компонент, но провести его разложение однозначно не удалось. Для пленок, синтезированных при 100°C, его положение совпадает со значением величины энергии связи, характерной для фазы Si_3N_4 (101,6-101,8 эВ) [276]. При увеличении температуры осаждения положение пика смещается в сторону более низких энергий связи (101,2-101,3 эВ), располагаясь между значениями, соответствующими связям Si-C в фазе $\beta\text{-SiC}$ (100,7 эВ) и Si-N в фазе Si_3N_4 (101,8 эВ) [276]. Такое поведение может интерпретироваться как образование гибридной связи N-Si-C [75,277] Определение гибридных связей в пленках SiC_xN_y методом РФЭС встречается в литературе [82].

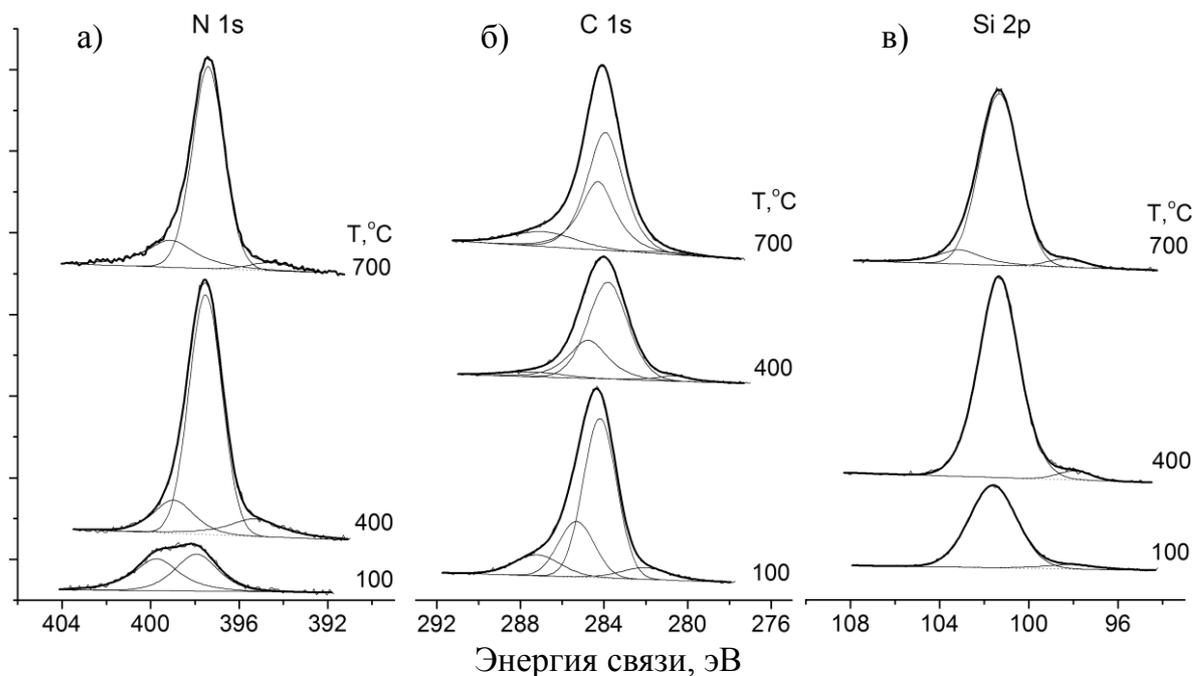


Рис. 18. РФЭС-спектры $\text{N}1s$ (а), $\text{C}1s$ (б), $\text{Si}2p$ (в) пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ (SiC_xN_y), полученных из смеси БТМСЭА + He при температурах осаждения: 100, 400 и 700°C

Некоторые данные о составе пленок позволяет получить использование метода КР-спектроскопии. На КР-спектрах низкотемпературных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ нет каких-либо особенностей, в то время как для высокотемпературных пленок SiC_xN_y характерно наличие двух пиков в области 1340 см^{-1} и $1540\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, соответствующих D- и G- модам разупорядоченного графита (рис. 19). Графитовая мода G относится к валентным колебаниям любой пары sp^2 -атомов углерода, находящихся как в цепочках, так и в кольцах, а дефектная мода D связана с пульсирующими колебаниями sp^2 -атомов углерода только в кольцах [192]. По соотношению интенсивностей пиков I_D/I_G был оценен размер частиц графита, входящих в пленку. Для двух рассматриваемых температур 600 и 700°C значения практически не отличались и составили $1,5\text{--}2\text{ нм}$. Образование графита в процессе CVD с использованием БТМСЭА при температурах выше 750°C следовало из термодинамического моделирования, проведенного для равновесного процесса в [255], и объясняется наличием высокого содержания углерода в составе исходной кремнийорганической молекулы ($\text{Si:C:N} = 2:8:1$ для БТМСЭА). Использование плазмы в данном исследовании делает процесс неравновесным и приводит к снижению температуры начала образования кластеров разупорядоченного углерода.

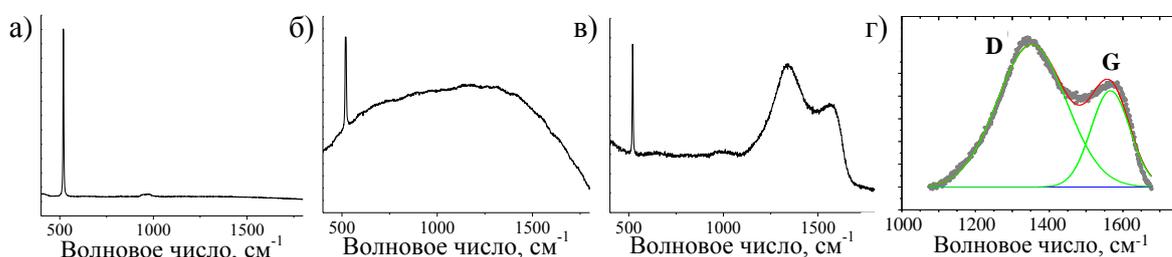


Рис. 19. Типичные КР-спектры пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСЭА и гелия при разных температурах осаждения: 100 (а), 400 (б), 700°C (в), разложение спектра пленки, синтезированной при 700°C (г)

Элементный состав пленок карбонитрида кремния был охарактеризован методом EDX. Поскольку в качестве предшественника было использовано кремнийорганическое соединение, водород, содержащийся в нем, входит в состав пленки, о чем свидетельствует наличие соответствующих пиков в ИК-спектрах. Метод EDX не чувствителен к наличию водорода в образце, поэтому полученные в результате анализа данные можно рассматривать лишь как качественные. Тем не менее, они указывают на некоторые тенденции изменения элементного состава пленок карбонитрида кремния при изменении условий их синтеза. В составе пленок присутствуют элементы Si, C, N и O, при этом содержание кислорода в пленках в некоторых случаях достигает 10 ат. \% . Появление кислорода может быть вызвано

несколькими причинами. Во-первых, он может встраиваться в пленку в процессе синтеза за счет травления плазмой стенок кварцевого реактора. Другой причиной появления кислорода может быть относительно невысокий остаточный вакуум в системе ($P_{ост.} = 3-6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). В-третьих, что более вероятно для низкотемпературных полимероподобных пленок, при извлечении синтезированного образца из реактора после окончания эксперимента происходит поглощение кислорода и влаги воздуха его поверхностью. Более подробно природа происхождения кислорода в пленках карбонитрида кремния будет рассмотрена в разделе 3.4.

Методом EDX показано, что осаждаемые пленки $SiC_xN_y:H$ (SiC_xN_y) обладают высокой однородностью распределения элементов по площади образца. На рис. 20 показана высокая однородность распределения элементов Si, C, N и O на поверхности пленки.

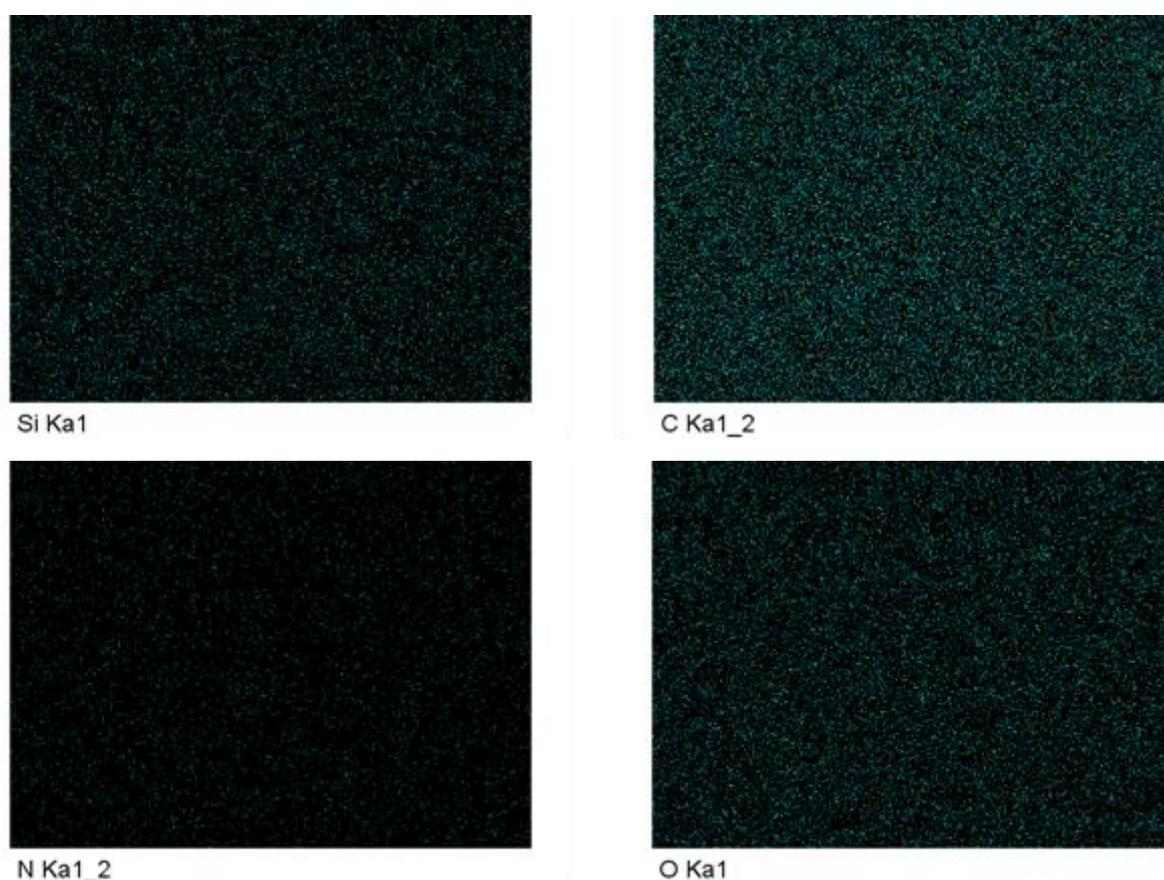


Рис. 20. Распределение элементов по площади пленки $SiC_xN_y:H$, осажженной из смеси БТМСЭА + He при $T_{осажд.} = 400^\circ C$

Содержание углерода, обнаруживаемого в составе пленок, значительно превышает содержание других элементов (рис. 21а). Его количество уменьшается от 75 до 30 ат. % при увеличении температуры от 100 до $500^\circ C$, затем, проходя через минимум, вновь увеличивается и достигает 55 ат. % при $700^\circ C$. 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, в органических фрагментах исходной молекулы, на что указывает наличие интенсивного пика С-Н групп в ИК-спектрах, то при высоких температурах происходит выделение части углерода в форме графита, что было подтверждено методом КР-спектроскопии.

На рис. 21б приведены кривые изменения соотношений элементов C/Si и N/Si с ростом температуры синтеза, а также значения этих соотношений для вещества-предшественника. Стоит отметить, что соотношение N/Si в осажденных пленках уменьшается от 2,0 до 1,0 с ростом температуры синтеза, что выше, чем значение N/Si = 0,5 в молекуле предшественника. Данный факт может дать некоторую информацию о механизме протекания процесса. При температурах синтеза от 100 до 300°C соотношение N/Si близко к 2, а содержание кремния составляет менее 10 ат. %. Причиной этого может быть протекание реакций полимеризации, сопровождающихся частичным разрывом связей Si-N и удалением кремнийсодержащих фрагментов газовым потоком. Процессы полимеризации кремнийорганических соединений под воздействием плазмы известны в литературе [278-279]. С данным предположением согласуется также наблюдаемая тенденция уменьшения соотношения C/Si в области 100-450°C. Пленки, полученные при температурах синтеза 450-500°C, содержат элементы Si, C, N в соотношениях, близких к 1, что наряду с отсутствием пиков водородсодержащих групп в ИК-спектрах, говорит об образовании неорганического соединения. Уменьшение соотношения N/Si наряду с ростом значения C/Si может указывать как на образование соединения с преимущественным наличием связи Si-C, так и на появление в пленке кластеров разупорядоченного углерода. Оба этих явления подтверждаются результатами ИК- и КР-спектроскопии, соответственно.

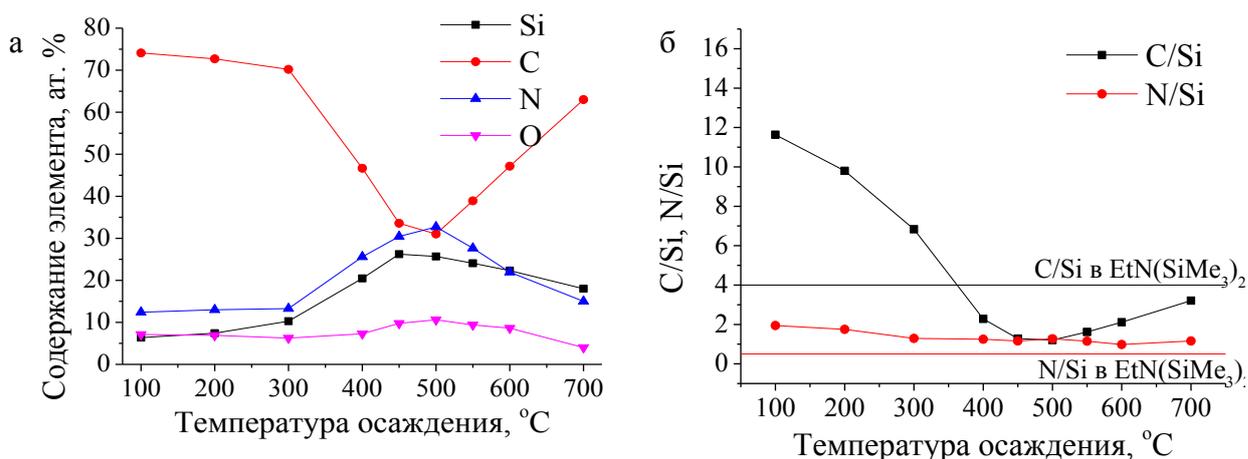


Рис. 21. Элементный состав пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСЭА и гелия при разных температурах синтеза: (а) – процентное содержание элементов, (б) – соотношение основных элементов в пленке (линия + символ) и в исходном соединении (сплошная линия)

Для исследования однородности распределения элементов по толщине слоя был использован метод ВИМС. Анализ проводился на образцах, полученных при температурах синтеза 100, 400 и 700°C (рис. 22а-в).

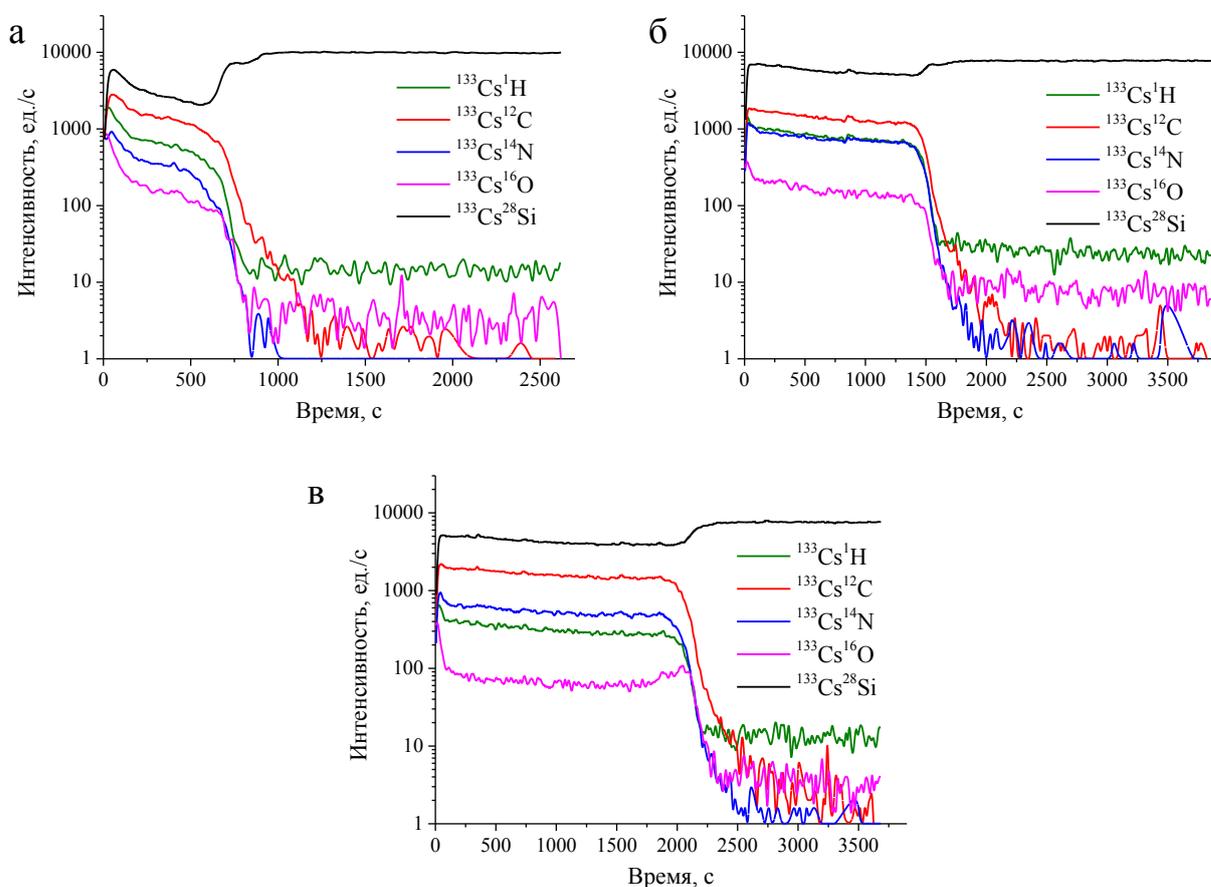


Рис. 22. ВИМС-спектры распределения элементов по толщине для пленок, полученных из смеси БТМСЭА + Не при температурах осаждения: 100 (а), 400 (б) и 700 (в)°С

Распределение элементов Si, C, N и O по толщине указывает на однородность пленок, синтезированных при температурах 400 и 700°C. Особое внимание стоит уделить изменению содержания кислорода в пленках. В образцах, полученных при 400 и 700°C, атомы кислорода равномерно распределены по всей толщине слоя. Основные причины появления кислорода были перечислены выше – относительно невысокий вакуум и кислород, образовавшийся в результате травления стенок кварцевого реактора, являлись постоянным источником O в газовой фазе во время синтеза пленок, что и привело к его равномерному встраиванию в пленку. Напротив, для пленок, осажденных при 100 °С, наблюдается значительное уменьшение содержания кислорода при переходе от поверхности образца к границе пленка – подложка. Такое распределение указывает на окисление приповерхностного слоя в атмосфере воздуха после изъятия образцов из реактора как на основную причину появления кислорода в пленке.

Морфология поверхности полученных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) изучалась методами СЭМ и АСМ. Изображения поверхности пленок, осажденных при температурах 100, 400 и 700°C, полученные методом СЭМ, представлены на рис. 23. Морфология поверхности пленок, полученных при различных температурах, значительно отличается, что указывает на изменение механизма протекания процесса. Как видно из рис. 23а, при температуре 100°C полученный образец имеет зернистую поверхность, состоящую из глобул диаметром около 20 нм. Однако, по данным АСМ (табл. 11), шероховатость поверхности пленки составляет около 4 нм, то есть, данные частицы являются плоскими. При повышении температуры синтеза до 400°C отдельные частицы на поверхности пленки не наблюдаются, однако шероховатость поверхности пленок остается той же. В работе [86] авторы объясняли подобное поведение системы следующим образом. При температурах синтеза от комнатной до 400°C преобладает механизм роста пленки, при котором частицы, находящиеся в газовой фазе, адсорбируются на поверхности подложки, при этом не происходит диффузии частиц по поверхности. Таким образом, образуется рыхлая пористая пленка. При повышении температуры наблюдается послойный рост пленки, сопровождающийся миграцией частиц по поверхности и увеличением плотности пленки. Механизмы, описывающие увеличение плотности пленок SiC_xN_y при повышении температуры синтеза для различных соединений-предшественников и условий процессов приведены, например, в работе [90]. При повышении температуры синтеза до 700°C шероховатость поверхности пленок увеличивается, что объясняется выделением кластеров разупорядоченного углерода, наличие которого подтверждается данными КР-спектроскопии.

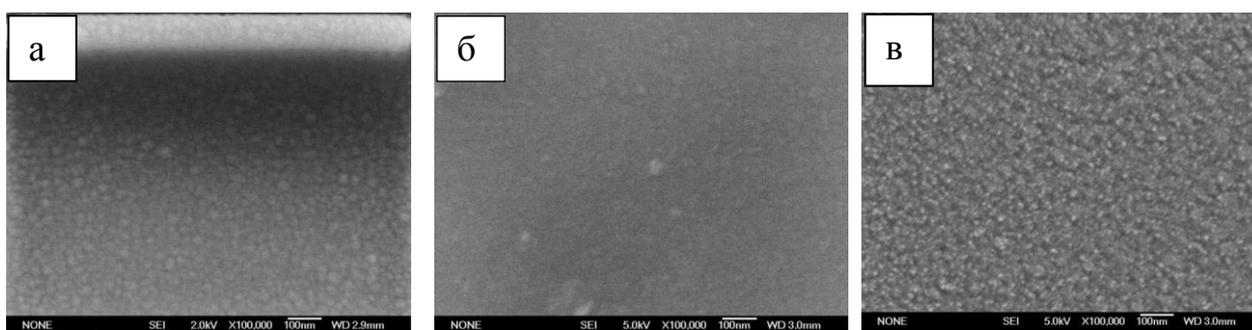


Рис. 23. Изображения СЭМ поверхности пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), полученных из смеси БТМСЭА + Не при температурах осаждения: 100 (а), 400 (б) и 700°C (в)

Т а б л и ц а 11

Значения среднеквадратичной шероховатости поверхности (RMS) пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), полученных из смеси БТМСЭА + Не при температурах осаждения: 100, 400 и 700°C, определенные методом АСМ

$T_{\text{осажд.}}$	100°C	400°C	700°C
RMS	4,6 нм	4,8 нм	8,1 нм

3.3.1.2. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси БТМСЭА и аммиака

На рис. 24 представлены ИК-спектры поглощения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных при температурах 100-700°C из смеси БТМСЭА + NH_3 , а также спектр исходного соединения БТМСЭА. Для спектров пленок, получаемых при добавлении аммиака в качестве газа-активатора и дополнительного реагента, сохраняются тенденции, полученные для системы с гелием, а именно:

1. Присутствие пиков, соответствующих колебаниям водородсодержащих связей в низкотемпературных пленках, указывает на «органическую» природу пленок. Пики, соответствующие связям C-H, не присутствуют в спектрах пленок, полученных при температурах выше 500°C.
2. Наличие широкой полосы в области 600-1300 cm^{-1} в спектрах низкотемпературных пленок, как и в спектре исходного соединения. При увеличении температуры синтеза до 400°C в спектрах пленок исчезают полосы, характерные для соединения-предшественника, и наблюдается единственный максимум около 877 cm^{-1} , расположенный между положениями полос поглощения связей Si-C и Si-N. При дальнейшем увеличении температуры до 700°C происходит смещение данного пика в положение, характерное для связи Si-C (844 cm^{-1}).

Важной особенностью, проявляющейся при введении аммиака в исходную газовую смесь, является образование в низкотемпературных пленках валентных связей C-N (1185 cm^{-1}) и $\text{C}\equiv\text{N}$ (2205 cm^{-1}), сохраняющихся вплоть до температуры синтеза 500°C. Как было показано ранее, ИК-спектры пленок, осажденных из смеси БТМСЭА + He, не содержат этих пиков. Таким образом, уже при низких температурах наблюдается взаимодействие фрагментов исходной молекулы и активированного аммиака (или продуктов его распада).

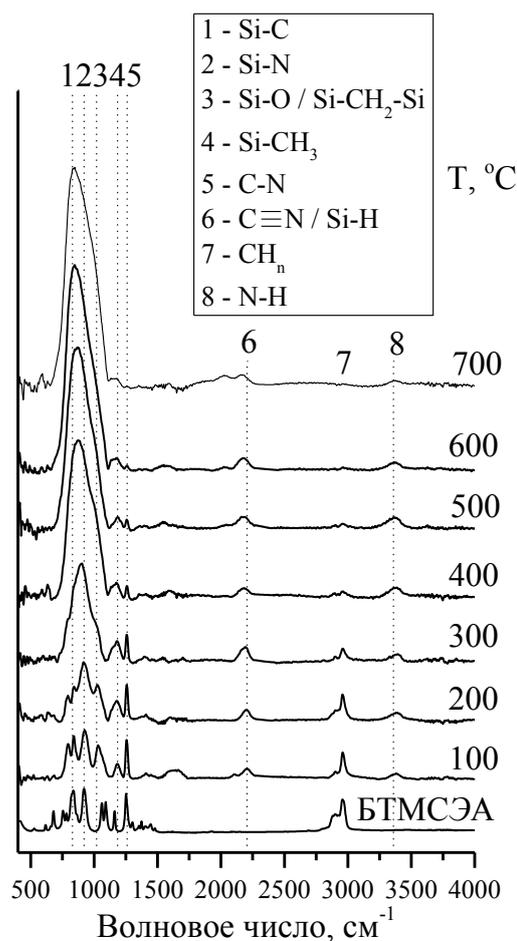


Рис. 24. ИК-спектры исходного соединения БТМСЭА (а) и пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСЭА и аммиака при разных температурах синтеза

Исследование характера присутствующих в пленках связей также было осуществлено с привлечением метода РФЭ-спектроскопии. Обнаружен ряд различий между образцами, синтезированными из смесей БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH_3 (табл. 12).

Фотоэлектронный пик N1s (рис. 25а). Фотоэлектронный пик N1s пленки, осажденной при 100°C из смеси БТМСЭА + NH_3 , также представляет собой суперпозицию двух компонент с энергиями связи 397,3-398,0 (связь N-Si) и 399,0-399,7 эВ (связь N-C). Однако, в отличие от системы БТМСЭА + He, описанной выше, компонента, отвечающая связи N-C, в данном спектре является доминирующей. Спектры N1s пленок, синтезированных при 400 и 700°C, близки между собой для обеих систем и содержат единственную компоненту с положением 397,2-397,3 эВ.

Фотоэлектронный пик C1s (рис. 25б). При добавлении аммиака наблюдается снижение относительной интенсивности вклада компоненты, отвечающей связи C-C (284,3 эВ), причиной

чего, вероятно, является протекание химических превращений, способствующих удалению углерода из пленок.

Фотоэлектронный пик Si2p (рис. 25в), в целом, обладал аналогичными особенностями для образцов, полученных как из смеси БТМСЭА + He, так и из смеси БТМСЭА + NH₃, т.е. пик имел единственный максимум с положением 101,2-101,8 эВ. Однако его ширина превышала 2 эВ, что указывает на присутствие двух компонент, которые однозначно выделить не удастся. Такой спектр, в частности, наблюдался при образовании пленок с фрагментами N-Si-C, что обсуждалось в Литературном обзоре.

Еще одной особенностью результатов, получаемых для пленок, синтезированных при использовании NH₃ в качестве дополнительного газа, является некоторое несоответствие данных о связи C-N, получаемых методами ИК- и РФЭ- спектроскопии. В ИК-спектрах всех синтезированных пленок присутствует пик заметной интенсивности в области 1185 см⁻¹, характерный для связи C-N. Однако в РФЭ-спектре N1s образцов, синтезированных при температурах 400 и 700°C, пик, относящийся к данной связи, имеет крайне невысокий относительный вклад. Можно предположить, что причиной этого является окисление поверхностных групп C-N с образованием связи C-O, присутствующей в РФЭ-спектрах C1s. Поскольку глубина анализа в методе РФЭС составляет лишь 5 нм, процесс поверхностного окисления пленок оказывает существенное влияние на качество получаемой этим методом информации. Метод ИК-спектроскопии является чувствительным ко всему объему пленки, поэтому связь C-N сохраняется, что проявляется в наличии соответствующей полосы поглощения в спектрах.

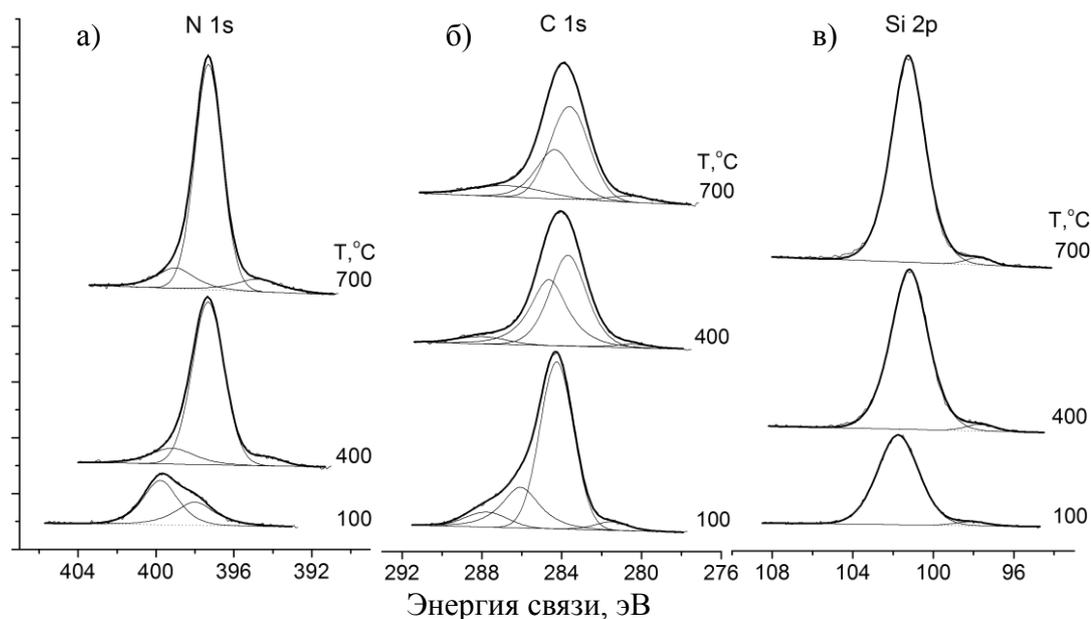


Рис. 25. РФЭ-спектры N1s (а), C1s (б), Si2p (в) пленок, полученных из смеси БТМСЭА + NH₃ при температурах осаждения: 100, 400 и 700°C

В табл. 12 приведены результаты РФЭ-анализа пленок карбонитрида кремния, полученных из смесей БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH₃.

Т а б л и ц а 12

Значения энергий связи основных компонент спектров Si 2*p*, C 1*s*, N 1*s*
и соотношение их интенсивностей

Исходная смесь	T _{осаж.} , °C	Si2 <i>p</i>	C1 <i>s</i>			I(C-Si) / I(C-C)	N1 <i>s</i>		I(N-Si) / I(N-C)
		Si-C + Si-N	C-Si	C-C, C-H	C-O		N-Si	N-C	
БТМСЭА + He	100	101,6	284,2	285,3	287,2	1,00	397,9	399,7	1,00
	400	101,3	283,8	284,8	287,3	5,55	397,5	399,0	5,55
	700	101,3	283,9	284,3	286,9	4,06	397,5	399,0	4,06
БТМСЭА + NH ₃	100	101,8	284,3	286,1	287,9	0,63	397,4	399,1	0,63
	400	101,2	283,7	286,6	288,0	6,88	397,3	399,2	6,88
	700	101,3	283,6	284,4	286,7	7,14	397,3	399,0	7,14

Суммируя полученные экспериментальные данные, можно выделить следующие основные особенности формирования связей в пленках SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), полученных из соединения БТМСЭА. Изменение состава исходной газовой смеси и температуры осаждения позволяет изменять характер связей между элементами в получаемых пленках. При низких температурах синтеза и использовании обоих типов активирующего газа происходит образование полимероподобного материала, химическое строение которого включает большое разнообразие связей. Введение аммиака способствует образованию связей C-N и C≡N в пленке, что подтверждается ИК- и РФЭ- спектроскопией. ИК-спектры пленок, осажденных при более высоких температурах, содержат меньшее число полос поглощения, пики, соответствующие водородсодержащим связям, не проявляются. Основными связями в данных пленках, полученных как из смеси БТМСЭА + He, так и БТМСЭА + NH₃, являются гибридные связи N-Si-C (т.е. Si, в окружении которого присутствуют одновременно атомы C и N), а также связи C=C. В случае использования дополнительного газа NH₃ также присутствует связь C-N. Повышение температуры синтеза до 700°C способствует преимущественному образованию связи Si-C в обеих системах. Кроме того, в системе БТМСЭА + He наблюдается повышение содержания связи C=C, в то время, как в системе БТМСЭА + NH₃, напротив, – имеет место снижение относительной интенсивности данного пика в спектрах, что может свидетельствовать о протекании химических превращений, способствующих удалению углерода из пленок за счет их травления или из газовой фазы в составе летучих соединений.

Был проведен анализ КР-спектров пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), полученных из смеси БТМСЭА + NH_3 . Спектр пленок, синтезированных при температурах 100-600°C, не содержал никаких особенностей, и лишь спектр пленки, синтезированной при температуре 700°C, содержит D- и G- пики, характерные для разупорядоченного углерода. Таким образом, наблюдается смещение границы образования кластеров разупорядоченного углерода в область больших температур по сравнению с использованием исходной смеси БТМСЭА + He. Размер частиц углерода, оцененный с использованием эмпирического правила Туинстра-Коенинга, составил 3-4 нм.

Результаты элементного анализа, проведенного методом энергодисперсионной спектроскопии, представлены на рис. 26. Тенденции изменения элементного состава пленок аналогичны полученным для пленок, осажденных из смеси БТМСЭА + He. Отличием является смещение положения минимума содержания углерода в составе пленки в область более высоких температур (около 600°C). Действительно, как было показано выше методом КР-спектроскопии, образование кластеров разупорядоченного углерода, являющееся возможной причиной увеличения содержания углерода в высокотемпературных пленках, наблюдается лишь при 700°C. Следует отметить значительно более низкое значение соотношения C/Si и высокое значение соотношения N/Si во всем диапазоне температур осаждения. Данное наблюдение подтверждает выдвинутое ранее предположение о протекании химической реакции между исходной молекулой БТМСЭА или ее фрагментами и активированным плазмой аммиаком.

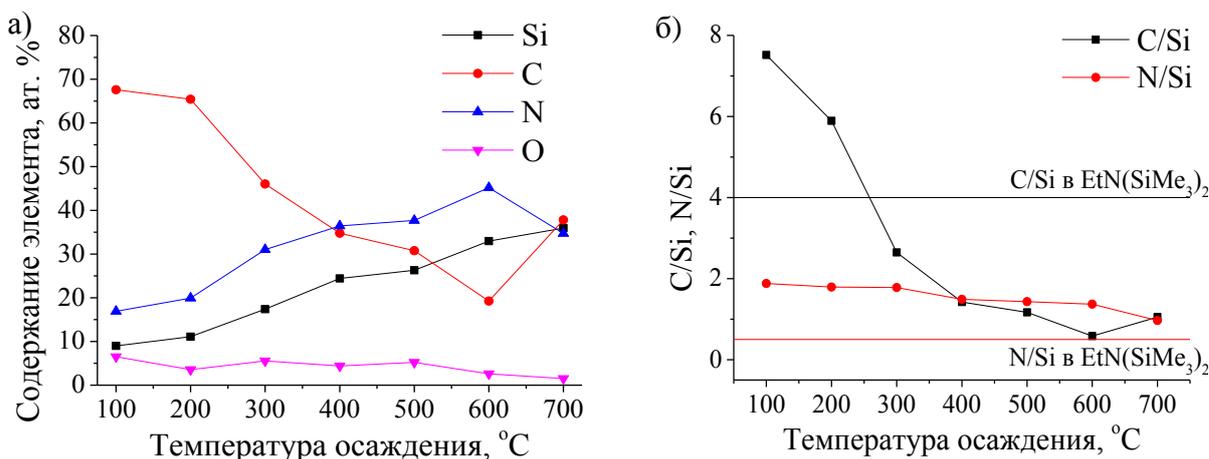


Рис. 26. Элементный состав пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСЭА + NH_3 при разных температурах синтеза: (а) – процентное содержание элементов, (б) – соотношение основных элементов в пленке (*соотношение элементов в исходном соединении БТМСЭА обозначено сплошной линией*)

Микрорельеф поверхности пленок, полученных при 100, 400 и 700°C с использованием аммиака в качестве дополнительного газа, представлен на рис. 27.

Поверхность пленок, синтезированных при 100 и 400°C, является гладкой. Последующий рост температуры осаждения приводит к образованию частиц и увеличению шероховатости поверхности образцов. Стоит отметить, что введение аммиака в систему, приводит к увеличению размера частиц, присутствующих на поверхности высокотемпературных образцов, по сравнению с образцами, полученными из смеси БТМСЭА и гелия. В результате наблюдается увеличение шероховатости поверхности.

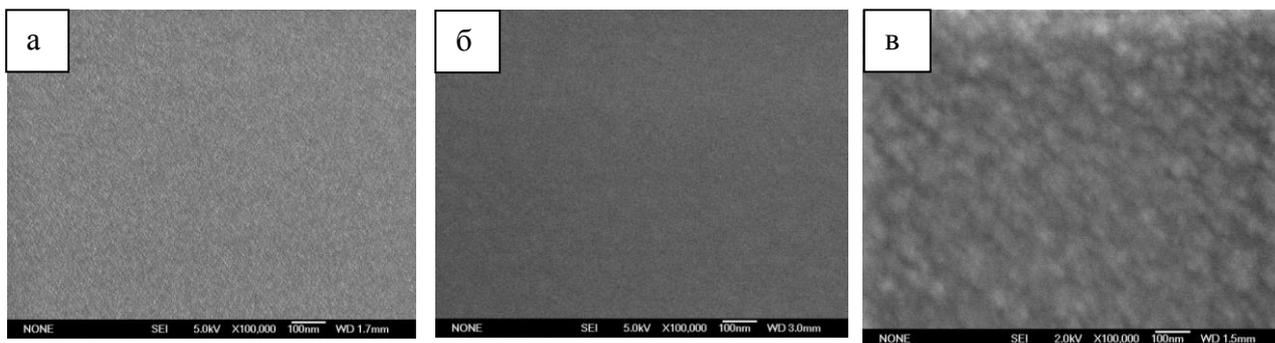


Рис. 27. Изображения СЭМ поверхности пленок, полученных из смеси БТМСЭА + NH₃ при температурах осаждения: 100 (а), 400 (б) и 700 (в)°C

3.3.1.3. Функциональные свойства пленок, осажденных из БТМСЭА

В данном разделе представлены результаты исследования некоторых функциональных характеристик пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y): оптических, механических и электрофизических. Полученные результаты соотнесены с условиями получения пленок и их строением и составом.

Оптические свойства. На рис. 28а-б представлена эволюция прозрачности пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH₃. Для проведения экспериментов были приготовлены тестовые образцы SiC_xN_y:H (SiC_xN_y) / SiO₂. Толщина слоя карбонитрида кремния составляла 200-250 нм.

В случае использования исходной газовой смеси БТМСЭА + He (рис. 28а) значение коэффициента пропускания для пленок, осажденных при температурах 100-700°C, составило 99-60 % и для некоторых образцов оказалось выше, чем собственное пропускание подложки из кварцевого стекла (~92 %). При повышении температуры осаждения от 500 до 700°C наблюдается значительное снижение прозрачности пленок. Главной причиной такого изменения, по-видимому, является появление кластеров разупорядоченного углерода в пленках SiC_xN_y и последующее увеличение их размера при повышении температуры синтеза. Использование смеси БТМСЭА + NH₃ (рис. 28б) позволило синтезировать пленки SiC_xN_y:H (SiC_xN_y) с большим значением коэффициента пропускания в высокотемпературной области. Прозрачность пленок составила 80-93 %

в зависимости от температуры осаждения. На рис. 29 представлены фотографии тестовых образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) / SiO_2 , демонстрирующие изменение прозрачности пленок с ростом температуры осаждения для систем БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH_3 .

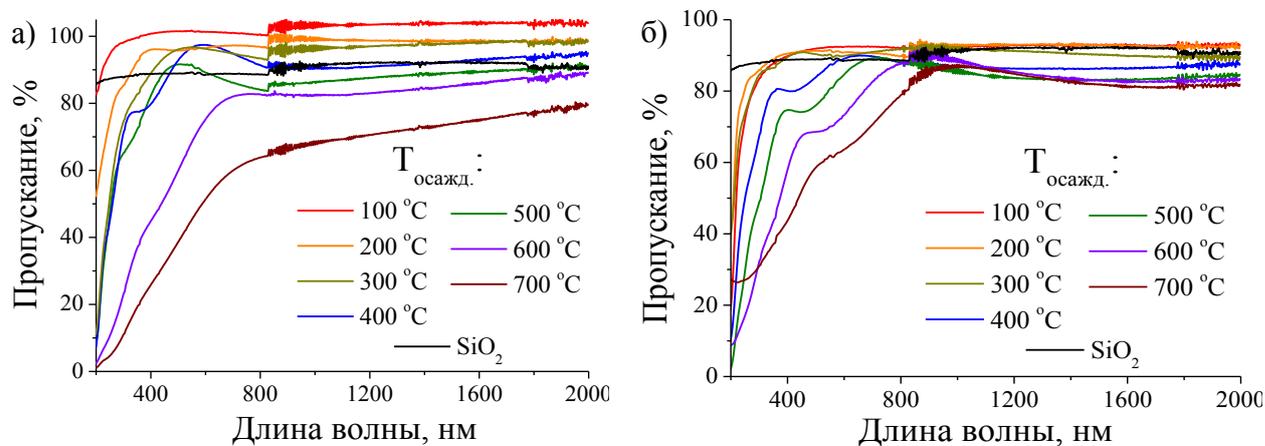


Рис. 28. Спектры пропускания образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) / SiO_2 , синтезированных при $T = 100\text{-}700^\circ\text{C}$ из смеси БТМСЭА + He (а) и БТМСЭА + NH_3 (б), а также кварцевой подложки

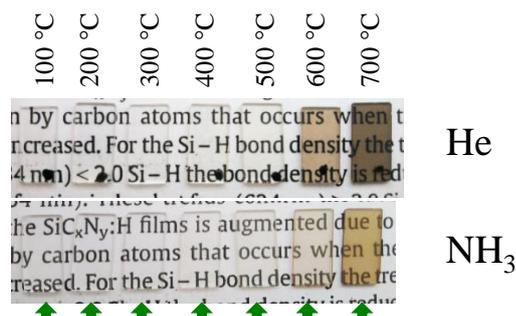


Рис. 29. Фотографии тестовых образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) / SiO_2 , синтезированных при $T = 100\text{-}700^\circ\text{C}$ из смеси БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH_3

Стоит отметить, что наибольшим пропусканием в обеих системах обладали пленки, осажденные при температуре 100°C . Интересно, что при использовании гелия в качестве плазмообразующего газа, значение коэффициента пропускания оказалось выше, чем для стандартной пластины кварцевого стекла. Добавление аммиака привело к понижению оптической прозрачности относительно гелиевой системы. Возможно, причиной такого результата является образование в дополнение к связям Si-N, присутствующим в карбонитриде кремния, полученном из смеси БТМСЭА + He, других азотсодержащих связей в ходе химических превращений при взаимодействии БТМСЭА и аммиака. Данный процесс, как было показано ранее, снижает скорость осаждения пленки и приводит к образованию связей C-N. С другой стороны, использование аммиака приводит к образованию кластеров разупорядоченного углерода при более высокой

температуре, а значит, и к увеличению коэффициента пропускания в области высоких температур синтеза. Действительно, при использовании наибольшей температуры осаждения – 700°C, оптическая прозрачность пленок, полученных при использовании аммиака, более, чем на 15 % выше, чем в случае применения гелия, во всем исследуемом диапазоне длин волн.

По спектрофотометрическим данным была оценена ширина оптической запрещенной зоны (ШЗЗ) (рис. 30). Ее значение варьировалось в широком диапазоне в зависимости от условий синтеза: от 1,8 до 4,3 эВ для пленок, синтезированных из смеси БТМСЭА + He, и 1,8-5,2 эВ в случае использования БТМСЭА + NH₃. Для обеих систем наблюдалось значительное уменьшение значений ШЗЗ с ростом температуры, особенно при T_{осажд.} > 400°C, что, как в случае коэффициента пропускания, вероятно, связано с присутствием элементарного углерода в высокотемпературных пленках.

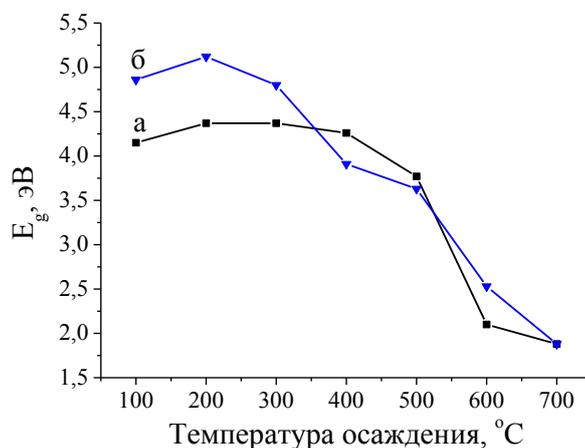


Рис. 30. Ширина запрещенной зоны пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), синтезированных при разных температурах (100-700°C) из смеси БТМСЭА + He (а) и БТМСЭА + NH₃ (б)

На рис. 31а-б представлено изменение показателя преломления от температуры синтеза для пленок, осажденных из смесей БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH₃. Значение показателя преломления с ростом температуры синтеза от 100 до 700°C возрастало от 1,5 до 2,2 для пленок, осажденных из смеси БТМСЭА + He и от 1,5 до 1,9 для пленок, осажденных из смеси БТМСЭА + NH₃. При этом, как было показано методами ИК-спектроскопии и EDX, элементный состав и химическое связывание элементов в пленках при увеличении температуры синтеза существенно изменялось: от «органической» гидрогенизированной полимероподобной пленки сложного состава при низких температурах до «неорганического» материала с преимущественным связыванием Si-C и встроенными кластерами графита при высоких температурах синтеза. Влияние различного содержания графита в составе пленок заметно при T_{осажд.} =

600-700°C, где для пленок, осажденных из различных газовых смесей, наблюдаются различные значения показателя преломления.

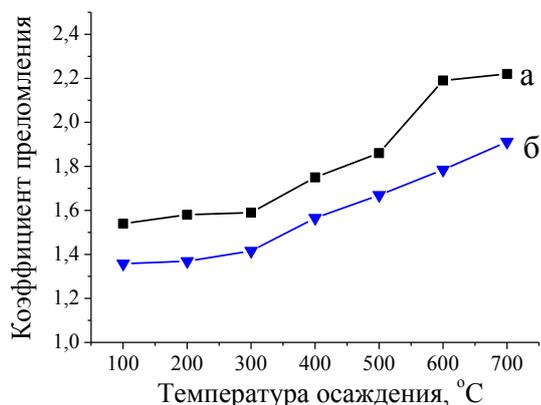


Рис. 31. Показатель преломления пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных при $T=100\text{-}700^\circ\text{C}$ из смеси БТМСЭА + He (а) и БТМСЭА + NH_3 (б)

Диэлектрические свойства. Значения диэлектрической проницаемости пленок, изученные методом вольт-фарадных характеристик структур $\text{Si}(100) / \text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}(\text{SiC}_x\text{N}_y) / \text{Al}$, составили 5,8 и выше, что не позволяет рассматривать их в качестве перспективных «low-k диэлектриков».

Механические свойства. Результаты измерения твердости образцов SiC_xN_y , осажденных при температурах 600-700°C из смесей БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH_3 , представлены на рис. 32. Пленки, осажденные при введении аммиака в качестве дополнительного газа, обладают более высоким значением твердости по сравнению с пленками, осажденными из смеси БТМСЭА + He. Так, для обеих выбранных температур осаждения в случае добавления гелия твердость меняется незначительно и составляет около 18,5 ГПа. Для системы с аммиаком, напротив, наблюдается некоторое снижение твердости при увеличении температуры синтеза: от 21,5 ГПа при 600°C до 20,8 ГПа при 700°C. Как было показано ранее методом КР-спектроскопии, именно при 700°C в пленках образуется разупорядоченный графит. Негативное влияние включений графита на твердость материала известно. Отсутствие (или более низкое содержание) углерода в пленках способствует увеличению твердости получаемого материала в случае введения аммиака в качестве дополнительного газа.

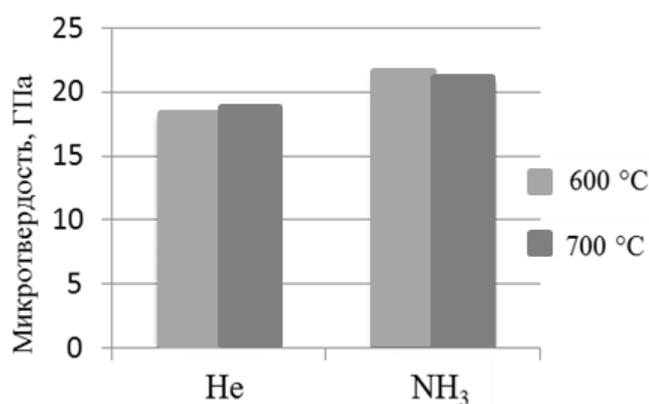


Рис. 32. Твердость пленок SiC_xN_y , синтезированных при $T = 600\text{-}700^\circ\text{C}$ из смеси БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH_3

На рис. 33 представлена сравнительная диаграмма твердостей пленки SiC_xN_y , осажденной при $T = 600^\circ\text{C}$ из смеси БТМСЭА + NH_3 , и родственных материалов: кристаллических Si, SiC и аморфного кварца. Твердость карбонитрида кремния намного превышает твердость кремния и кварца и сопоставима с твердостью кристаллического карбида кремния.

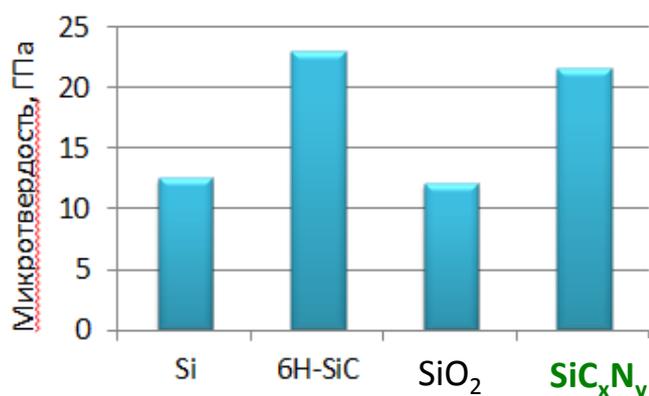


Рис. 33. Микротвердость пленки SiC_xN_y , синтезированной при $T=600^\circ\text{C}$ из смеси БТМСЭА + NH_3 в сравнении с другими материалами

Все приведенные выше результаты по исследованию механических свойств были получены для тестовых образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y / \text{Si}$ (100). Помимо этого, пленка SiC_xN_y была также нанесена на подложку стали 08X13. На рис. 34. приведены фотографии стальной подложки и структуры $\text{SiC}_x\text{N}_y / \text{сталь}$. Перед нанесением пленки вся поверхность стальной подложки была покрыта царапинами. Осаждение на ней пленки SiC_xN_y толщиной ~ 450 нм привело к образованию однородной поверхности. Методом наноиндентирования были измерены значения твердости пленок SiC_xN_y , осажденных на стальную и кремниевую

подложки, и показано, что в данном случае тип используемой подложки не влияет на значение микротвердости осаждаемой на ней пленки.

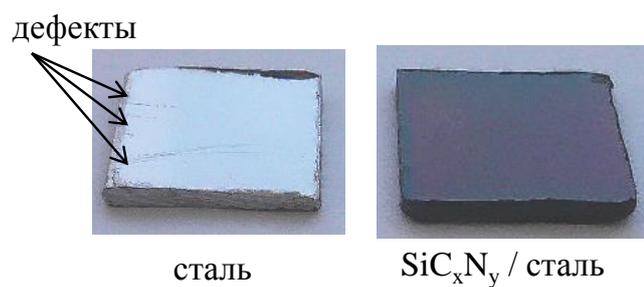


Рис. 34. Стальная подложка до и после нанесения пленки SiC_xN_y

3.3.2. Синтез и характеристика пленок, полученных из БТМСФА

Для второй серии экспериментов в качестве исходного вещества для синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) был выбран бис(триметилсилил)фениламин $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ (БТМСФА), относящийся к классу дисилазанов также, как и рассмотренный ранее БТМСЭА. Результаты по синтезу и исследованию пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), осажденных из БТМСФА, представлены в [280].

Пленки карбонитрида кремния осаждались в процессе плазмостимулированного химического осаждения из БТМСФА. Для сравнения результатов, получаемых при исследовании пленок, синтезированных из обоих предшественников, условия синтеза были выбраны одинаковыми. В качестве дополнительного газа использовали гелий или аммиак. Соотношение давлений поддерживалось: $P(\text{БТМСФА}) / P(\text{доп. газ}) = 1,5 \cdot 10^{-2}$ (мм рт. ст.) / $0,6 \cdot 10^{-2}$ (мм рт. ст.). Температура синтеза варьировалась в диапазоне 100-700°C.

Скорость осаждения слоев $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y). Значения скорости роста пленок в зависимости от условий синтеза изменялись в диапазоне 4-99 нм/мин (рис. 35). Наблюдается значительное влияние температуры осаждения пленок на скорость роста, аналогичное получаемому для системы БТМСЭА + He. Использование дополнительного газа аммиака вместо гелия лишь немного снижает ее значение в низкотемпературной области (100-400°C). Стоит отметить, что в данной температурной области скорости роста пленок из БТМСФА намного превышают скорости роста пленок, получаемых из БТМСЭА. Возможной причиной этого является образование более рыхлых пленок за счет присутствия объемной фенильной группы. Скорость роста пленок при температурах осаждения 500-700°C заметно снижается по сравнению с низкотемпературной областью и близка для пленок, получаемых из обоих дисилазановых предшественников при использовании как аммиака, так и гелия в качестве дополнительного газа.

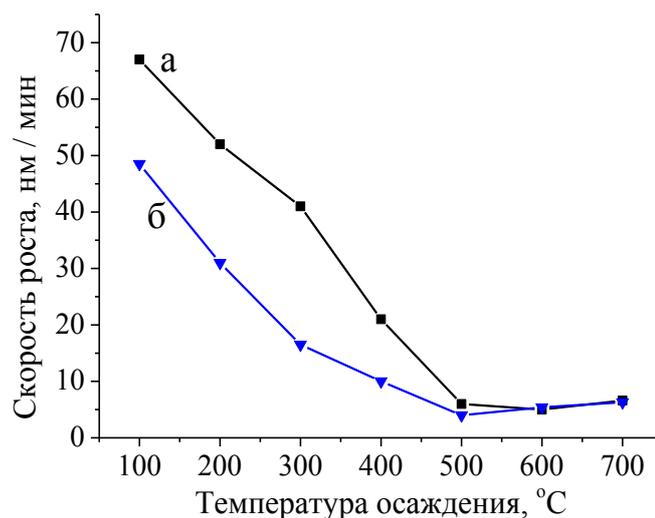


Рис. 35. Температурная зависимость скорости роста пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСФА и дополнительного газа-активатора (гелий – а, аммиак – б)

3.3.2.1. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси БТМСФА и гелия

ИК-спектры поглощения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных при температурах 100-700°C из смеси БТМСФА + He, а также спектр исходного соединения БТМСФА представлены на рис. 36. Исходя из результатов ИК-спектроскопии, пленки карбонитрида кремния, осаждаемые из БТМСФА, можно разделить на гидрогенизированные «органические» пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, получаемые при температурах 100-400°C, и «неорганические» пленки SiC_xN_y , получаемые при $T_{\text{осажд.}} = 500\text{-}700^\circ\text{C}$, что коррелирует с данными, полученными для пленок, синтезированных из БТМСЭА (раздел 3.3). В области 600-1300 cm^{-1} в спектрах пленок, полученных при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}300^\circ\text{C}$, наблюдается широкая полоса поглощения с несколькими максимумами, соответствующими колебаниям Si-C (830 cm^{-1}), Si-N (940 cm^{-1}), Si-CH_n-Si / Si-O (1020 cm^{-1}). При $T_{\text{осажд.}} = 400^\circ\text{C}$ в данной области наблюдается увеличение интенсивности пика, соответствующего связи Si-N, при более высоких температурах осаждения ($T_{\text{осажд.}} = 500\text{-}70^\circ\text{C}$) присутствует единственная широкая полоса, являющаяся суперпозицией сигналов от связей Si-C, Si-N, Si-CH_n-Si без четко выраженного максимума. В ИК-спектрах пленок, осажденных при низких температурах, присутствуют пики, относящиеся к колебаниям C-H в фенильной группе (750 и 1500 cm^{-1}). В спектрах пленок, полученных при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}400^\circ\text{C}$, также присутствуют другие пики, относящиеся к колебаниям водородсодержащих связей в группах C-H (2800-3150 cm^{-1}) и N-H (3340-3370 cm^{-1}). ИК-спектры пленок, полученных при более высоких температурах, не содержат данных полос поглощения. Водородсодержащая связь

в группе Si-CH_3 (1250 см^{-1}) обнаруживается в спектрах пленок, синтезированных в более широкой температурной области – при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}500^\circ\text{C}$.

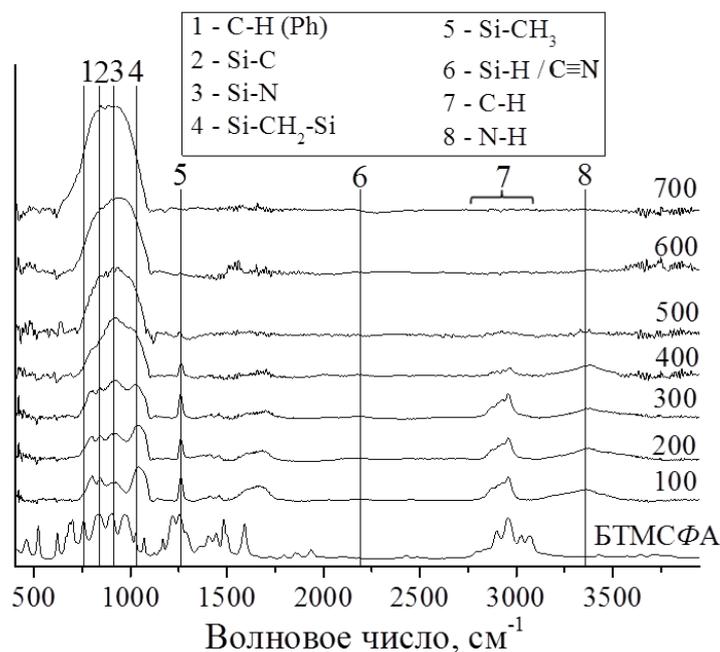


Рис. 36. ИК-спектры исходного соединения БТМСΦА и пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСΦА и гелия при разных температурах

Для данной серии образцов был проведен анализ КР-спектров, показавший наличие D- и G- мод разупорядоченного графита в спектрах пленок, синтезированных при температурах $500\text{-}700^\circ\text{C}$. Оценка размеров частиц разупорядоченного углерода по правилу Туинстра-Коенинга [191-192] показала, что они составляют $1,6\text{-}1,8 \text{ нм}$ в зависимости от температуры осаждения.

Результаты элементного анализа пленок представлены на рис. 37. Основными элементами в пленках являются C, Si, N и O. Содержание элементов в пленках меняется незначительно с ростом температуры осаждения. В области температур $100\text{-}400^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение содержания C, что особенно заметно на рис. 37б. Данное явление объясняется уменьшением количества водородсодержащих органических групп, что подтверждается методом ИК-спектроскопии. При температурах осаждения $400\text{-}500^\circ\text{C}$ соотношение C/Si в осаждаемой пленке достигает значения C/Si в предшественнике, а при $T_{\text{осажд.}} > 500^\circ\text{C}$ наблюдается рост значения данного параметра. Стоит отметить, что при осаждении пленок карбонитрида кремния из смеси БТМСЭА + He при температурах синтеза выше 300°C , как было показано в разделе 3.3.1, соотношение C/Si в пленке было существенно ниже, чем соотношение C/Si в молекуле предшественника БТМСЭА. Одновременно с этим соотношение элементов N/Si в

пленках, полученных из смеси БТМСФА + He, существенно выше, чем соотношение N/Si в пленках, полученных из смеси БТМСЭА + He. Таким образом, можно предположить, что фенильный заместитель, присутствующий в молекуле БТМСФА, стягивая на себя электронную плотность, делает связь N–Si более слабой, что приводит к ее разрыву с отщеплением фрагментов –SiMe_x. Поскольку при отщеплении такой группы на каждую связь Si–N из молекулы удаляется втрое больше связей Si–C, данное предположение не противоречит результатам ИК-спектроскопии.

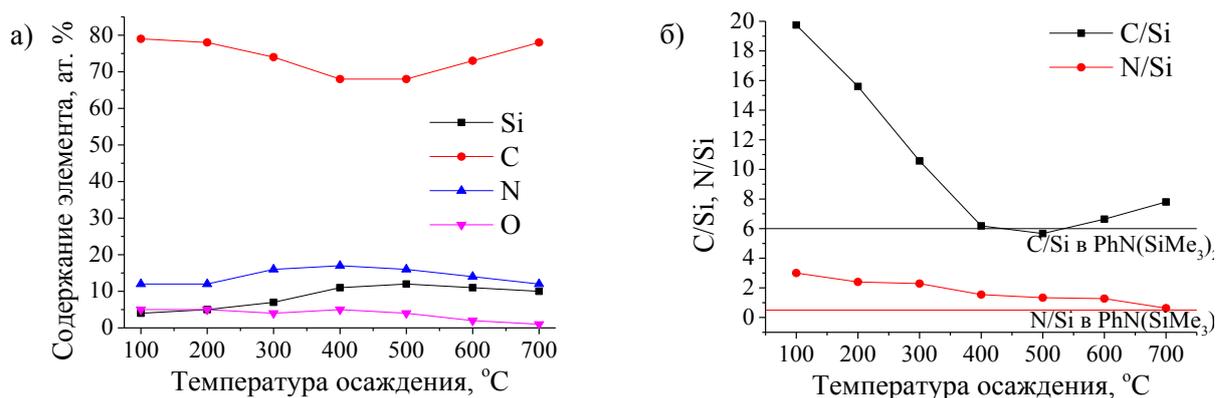


Рис. 37. Элементный состав пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСФА + He при разных температурах синтеза: (а) – процентное содержание элементов, (б) – соотношение основных элементов в пленке (сплошной линией указано соотношение элементов в исходном соединении)

Изображения микрорельефа поверхности пленок, синтезированных при температурах 100, 400 и 700 °С из смеси БТМСФА + He, были получены методом СЭМ и представлены на рис. 38. Поверхность пленок, синтезированных во всем интервале температур, состоит из зерен, однако в целом, является достаточно гладкой.

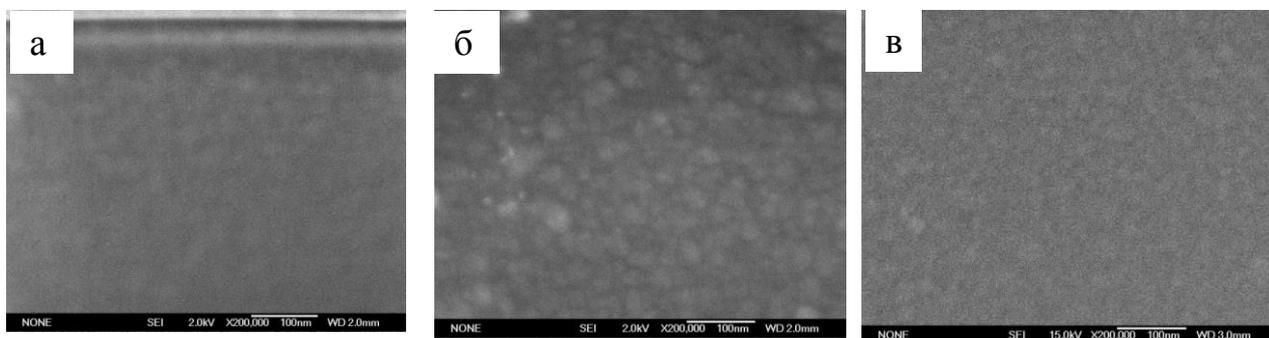


Рис. 38. Изображения СЭМ поверхности пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), полученных из смеси БТМСФА + He при температурах осаждения: 100 (а), 400 (б) и 700 °С (в)

3.3.2.2. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси БТМСФА и аммиака

На рис. 39 представлены ИК-спектры поглощения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСФА + NH_3 при температурах 100-700°C, а также спектр исходного соединения БТМСФА.

В целом, спектры пленок, полученных из смеси БТМСФА + NH_3 , весьма близки к спектрам пленок, осажденных из смеси БТМСФА + He, сохраняются основные пики и тенденции изменения спектров с ростом температуры. Однако наблюдаются некоторые особенности:

1. В спектрах высокотемпературных пленок также наблюдается присутствие широкой полосы в области 600-1300 см^{-1} без выраженных пиков. Введение аммиака в исходную смесь приводит к сужению полосы, а положение максимума смещается в сторону значений, промежуточных между положением связей Si-C и Si-N.
2. ИК-спектры пленок, синтезированных при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}400^\circ\text{C}$, также содержат пики, соответствующие колебаниям водородсодержащих связей в группах CH_n (2800-3150 см^{-1}), Si- CH_3 (1250 см^{-1}) и N-H (3340-3370 см^{-1}). Однако при использовании аммиака, характерный пик группы Si- CH_3 не проявляется при температуре синтеза 500°C и выше, т.е. наблюдается снижение температуры полного отщепления водорода в данной группе.
3. В пленках, синтезированных из смеси БТМСФА + NH_3 при $T_{\text{осажд.}} > 400^\circ\text{C}$, наблюдаются пики в области ~2170 см^{-1} и ~3350 см^{-1} , которые могут относиться к колебаниям Si-H / $\text{C}\equiv\text{N}$ и N-H, соответственно.

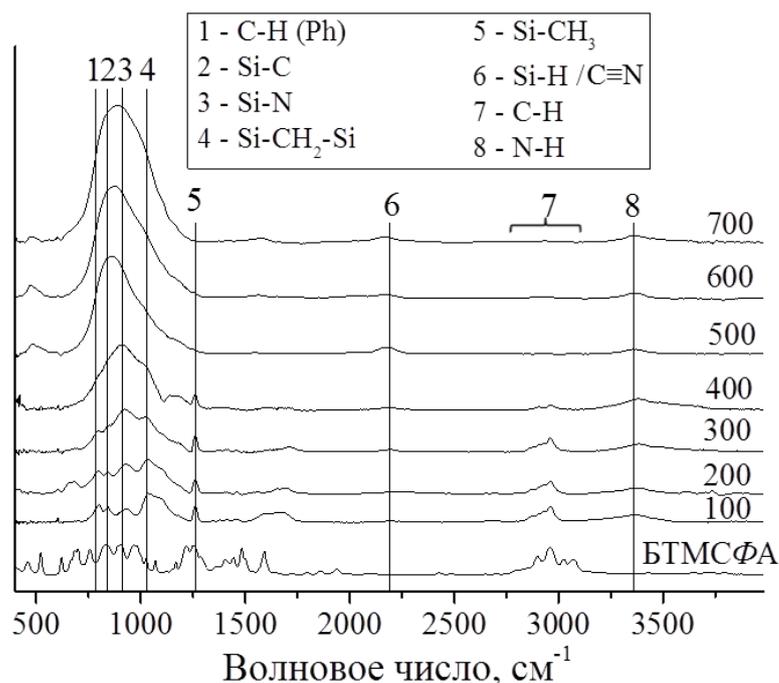


Рис. 39. ИК-спектры исходного соединения БТМСФА (а) и пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), осажденные из смеси БТМСФА и аммиака при разных температурах синтеза

Анализ КР-спектров пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) показал наличие D- и G- мод разупорядоченного углерода в спектрах пленок, осажденных при температурах 500-700°C. Таким образом, введение аммиака в исходную газовую смесь, содержащую БТМСФА, не привело к получению пленок, свободных от графитовых кластеров при высоких температурах синтеза, что наблюдалось при использовании БТМСЭА в качестве предшественника. Вероятной причиной этого является более высокое содержание углерода в молекуле исходного вещества: в молекуле БТМСФА соотношение C/Si составляет 6, в то время, как в рассмотренном ранее соединении БТМСЭА - 4. Оценка размера частиц углерода по правилу Туинстра-Коенинга показала, что он составляет 1,5-2,0 нм, что близко к значениям, полученным ранее для пленок, синтезированных из смеси БТМСФА + He.

Зависимости содержания элементов Si, C, N и O в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСФА + NH_3 , от температуры осаждения представлены на рис. 40. Введение аммиака в состав исходной газовой смеси приводит к значительному изменению состава этих пленок по сравнению с составом пленок, синтезированных из смеси БТМСФА + He. С другой стороны, тенденции изменения состава аналогичны полученным для системы БТМСЭА + NH_3 , описанным ранее в разделе 3.3.1. В области температур 100-500°C наблюдается уменьшение содержания углерода с ростом $T_{\text{осажд}}$ вследствие отщепления органических водородсодержащих групп, как было показано методом ИК-спектроскопии. При температурах осаждения, превышающих 500°C, происходит увеличение содержания

углерода в пленках вследствие выделения кластеров элементарного углерода. Положение минимума содержания углерода в данной системе находится при температуре 500°C, в отличие от системы БТМСЭА + NH₃, где минимум располагается около 600°C. Значение соотношения элементов N/Si уменьшается с ростом температуры от 3,0 до 1,8, что несколько выше, чем в системе БТМСЭА + NH₃.

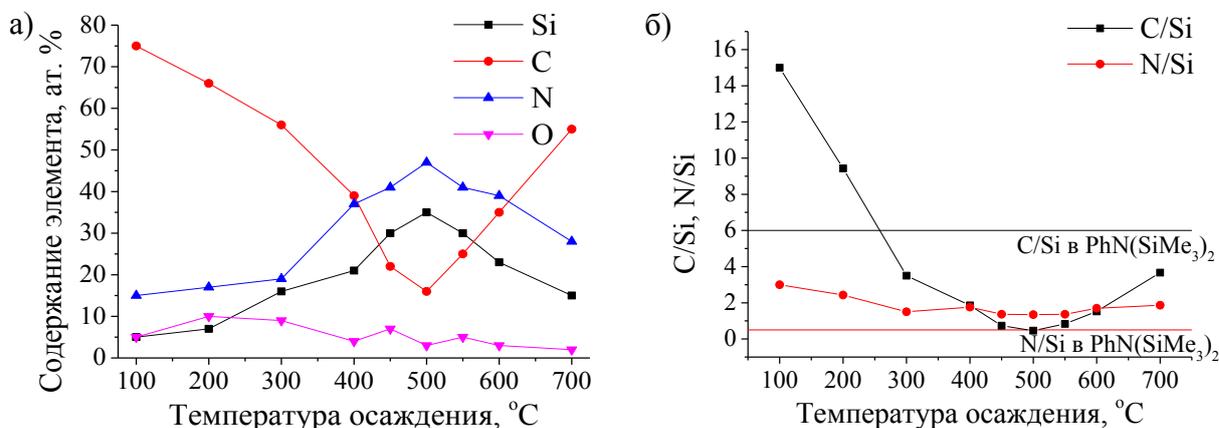


Рис. 40. Элементный состав пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), синтезированных из смеси БТМСФА + NH₃ при разных температурах синтеза: а – процентное содержание элементов, б – соотношение основных элементов в пленке (сплошной линией показано соотношение элементов в исходном соединении)

Микрорельеф поверхности пленок, полученных при 400 и 700°C с использованием аммиака в качестве дополнительного газа, изображен на рис. 41. Поверхность пленок, синтезированных в интервале 100-400°C, является гладкой (рис. 41а). Последующий рост температуры осаждения приводит к образованию зерен и увеличению шероховатости поверхности образцов, что продемонстрировано на рис. 41б.

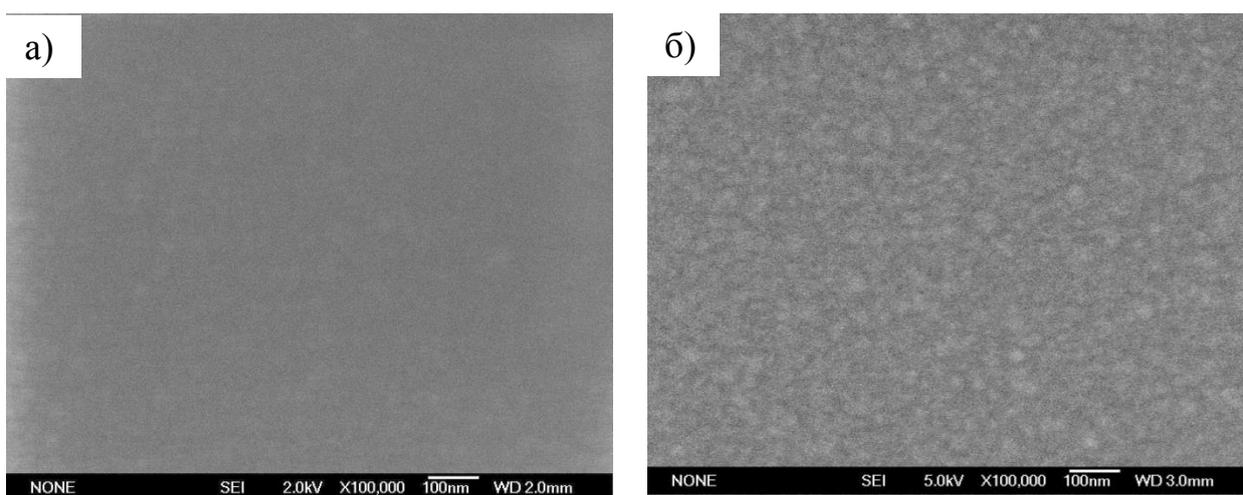


Рис. 41. Изображения СЭМ поверхности пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), полученных из смеси БТМСФА + NH₃ при температурах осаждения: 400 (а) и 700°C (б)

3.3.2.3. Функциональные свойства пленок, полученных из БТМСΦА

Оптические свойства. Коэффициент пропускания был определен для тестовых образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) / SiO_2 , синтезированных из смесей БТМСΦА + He и БТМСΦА + NH_3 (рис. 42). Толщина осажденного слоя во всех случаях составляла 200-250 нм. На рис. 43 представлены фотографии, демонстрирующие прозрачность данных образцов.

Для пленок, осажденных при температуре 100-700°C из смеси БТМСΦА + He, значение коэффициента пропускания составило 95-60 % (рис. 42а). При повышении температуры осаждения от 500 до 700°C наблюдается значительное снижение прозрачности пленок. Главной причиной такого изменения является появление кластеров углерода в пленках SiC_xN_y и последующее увеличение их размера при повышении температуры синтеза, как было показано ранее методом КР-спектроскопии. Пленки SiC_xN_y , осажденные из смеси БТМСΦА + NH_3 (рис. 42б) в интервале температур 100-700°C, обладали коэффициентом пропускания 93-75 %. Сопоставление оптических спектров пленок, полученных из БТМСΦА, показало, что добавление аммиака в газовую смесь приводит к осаждению более прозрачных пленок по сравнению со смесью БТМСΦА + He, что особенно заметно для пленок, полученных при высоких температурах синтеза. Пленки обладали коэффициентом пропускания до 93 % в области максимальной интенсивности видимого света. При $T_{\text{осажд.}} = 600\text{-}700^\circ\text{C}$ наблюдалось некоторое уменьшение прозрачности пленок, также связанное с появлением разупорядоченного углерода. Для обеих газовых систем образцы $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ / SiO_2 , полученные при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}400^\circ\text{C}$, имели пропускание выше собственного пропускания кварцевой подложки (92 %) за счет снижения отражения от поверхности образца. Те же тенденции изменения коэффициента пропускания наблюдались при использовании БТМСЭА в качестве предшественника. Сравнение результатов измерения оптической прозрачности пленок, осажденных из этих газовых смесей, показало, что полученные значения коэффициента пропускания в системах БТМСЭА + He и БТМСЭА + NH_3 были выше, чем наблюдаемые при использовании БТМΦА, во всей области температур синтеза. Можно полагать, что это является следствием меньшего содержания углерода в составе исходной молекулы, и как результат, в составе осаждаемых пленок.

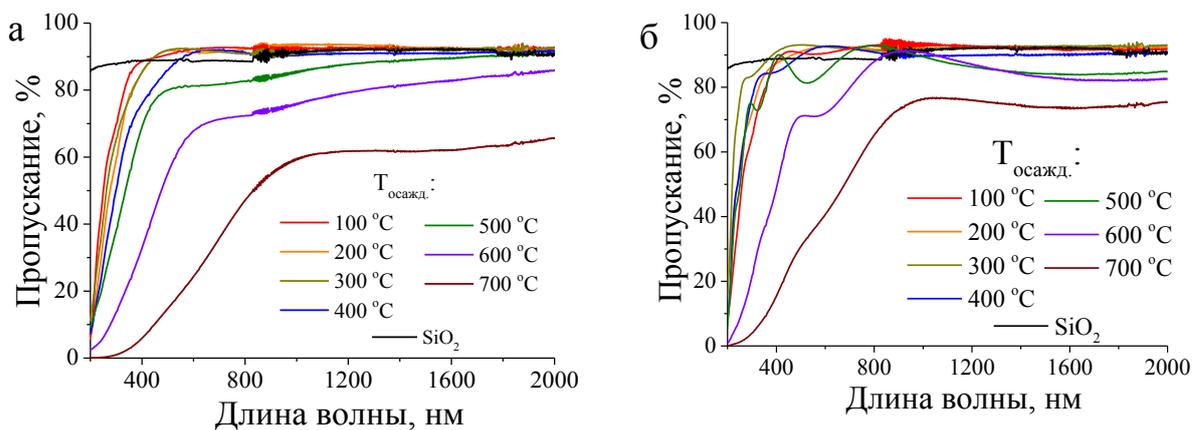


Рис. 42. Спектры пропускания образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) / SiO_2 , синтезированных при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}700^\circ\text{C}$ из смеси БТМСФА + He (а) и БТМСФА + NH_3 (б), а также кварцевой подложки

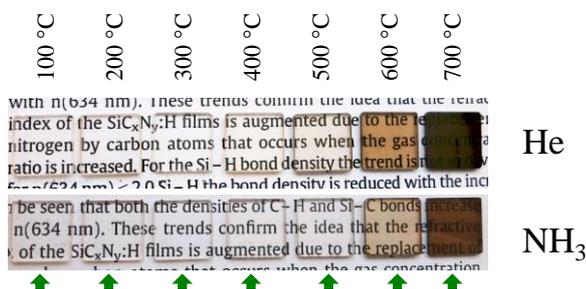


Рис. 43. Фотографии тестовых образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) / SiO_2 , синтезированных при $T = 100\text{-}700^\circ\text{C}$ из смеси БТМСФА + He и БТМСФА + NH_3

Оценку ширины запрещенной зоны производили с использованием результатов спектрофотометрического исследования пленок (рис. 44). Ее значения в зависимости от условий синтеза составили 1,4-4,3 эВ для пленок, синтезированных из смеси БТМСФА + He, и 1,2-4,4 эВ для пленок, полученных из БТМСФА + NH_3 . В случае использования обеих газовых смесей наблюдалось значительное уменьшение значений ШЗЗ с ростом температуры, особенно при $T_{\text{осажд.}} > 500^\circ\text{C}$, что, как в случае коэффициента пропускания связано с присутствием разупорядоченного углерода.

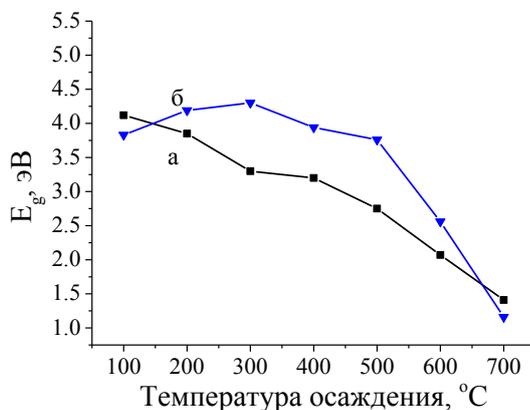


Рис. 44. Ширина запрещенной зоны пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных при $T=100\text{-}700^\circ\text{C}$ из смеси БТМСФА + He (а) и БТМСФА + NH_3 (б)

На рис. 45 представлены кривые изменения показателя преломления пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), полученных из смеси БТМСФА + He и БТМСФА + NH_3 , с температурой осаждения. С ростом $T_{\text{осажд.}}$ от 100 до 700°C наблюдалось увеличение его значения от 1,6 до 2,2 для пленок, осажденных из смеси БТМСФА + He, и от 1,6 до 2,1 для пленок, осажденных из смеси БТМСФА + NH_3 . Увеличение показателя преломления с ростом температуры синтеза может быть связано как с ростом плотности пленок, так и с изменением их химического состава. Значения n для пленок, осажденных из смесей БТМСФА + He и БТМСФА + NH_3 , близки, несмотря на заметное различие в элементном составе пленок. Небольшое различие значений n при $T_{\text{осажд.}} = 600\text{-}700^\circ\text{C}$, вероятно, определяется различным содержанием разупорядоченного углерода в пленках.

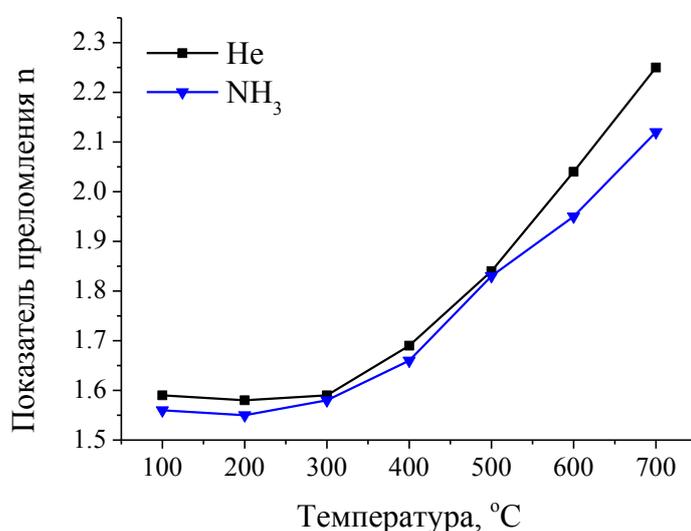


Рис. 45. Температурная зависимость показателя преломления пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных при $T=100\text{-}700^\circ\text{C}$ из смеси БТМСФА + He (а) и БТМСФА + NH_3 (б)

Диэлектрические свойства. Диэлектрические свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ изучались путем измерения емкости МДП структур Al / $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ / Si (100). Типичная C-V характеристика образцов представлена на рис. 46. При синтезе тестовых образцов изменяли тип дополнительного газа (He, NH_3) и температуру осаждения. Результаты измерений приведены в табл. 13. Было обнаружено, что пленки, получаемые во всей области выбранных условий, обладают низким значением диэлектрической проницаемости, что определяется высоким содержанием в них групп CH_x . В случае осаждения пленок из смеси БТМСФА + NH_3 , с ростом температуры синтеза выше 300°C наблюдалось увеличение значений ϵ . Как было показано ранее методами EDX и ИК-спектроскопии, в данной области происходит увеличение относительного содержания азота в пленках, т.е. имеет место переход от « SiC_x »-подобных пленок, для которых типично значение $\epsilon = 3\text{-}5$ к « SiN_x »-подобным пленкам с типичным значением $\epsilon \sim 7.2$ [281].

С ростом температуры синтеза при осаждении пленок из смеси БТМСФА + He в отсутствие источника дополнительного азота, значение диэлектрической проницаемости уменьшается, что делает материал перспективным low-*k* диэлектриком.

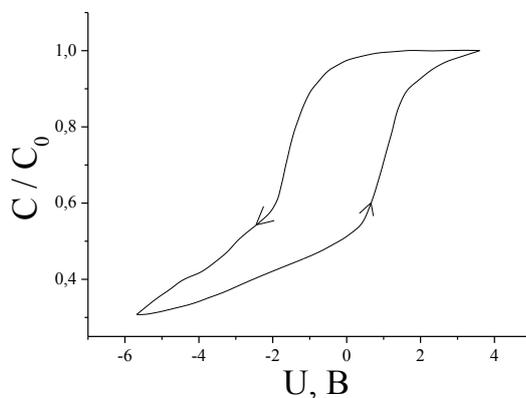


Рис. 46. C-V кривая тестового образца Al / SiC_xN_y:H / Si (100), в которой пленка SiC_xN_y:H была синтезирована из смеси БТМСФА + NH₃ при T_{осажд.} = 400°C

Т а б л и ц а 13

Зависимость коэффициента диэлектрической проницаемости от условий синтеза

Газовая смесь	Температура осаждения, °C			
	100	200	300	400
БТМСФА + He	2,99	3,51	~3,00	3,13
БТМСФА + NH ₃	3,73	3,77	3,74	5,39

3.3.3. Синтез и характеристика пленок, полученных из ТМФС

В качестве третьего исходного соединения был выбран триметилфенилсилан PhSiMe₃ (ТМФС). В отличие от двух выше описанных соединений, данное вещество относится к другому классу кремнийорганических соединений - к органилсиланам, но так же, как и БТМСФА, содержит в своей структуре фенильный заместитель. Результаты по синтезу и исследованию пленок, осажденных из ТМФС, представлены в [280,282-283].

Пленки SiC_x:H (SiC_x) и SiC_xN_y:H (SiC_xN_y) осаждались в процессе плазмостимулированного химического осаждения из смеси ТМФС и дополнительного газа: гелия или аммиака. Следует отметить, что в составе молекулы исходного соединения отсутствует азот, его наличие в осаждаемой пленке определяется лишь составом исходной газовой смеси. С целью сопоставления результатов осаждения данных пленок с ранее полученными для соединений-предшественников класса дисилазанов, были выдержаны аналогичные условия синтеза пленок. Соотношение парциальных давлений варьировалось в диапазоне: $P(\text{ТМФС})/P(\text{доп. газ}) = 0,4-4,0$. Общее давление в реакторе поддерживалось постоянным для воспроизведения характеристик плазмы. Осаждение пленок проводили при температурах 100-700°C. Дополнительно были проведены исследования высокотемпературных пленок ($T_{\text{осажд.}} = 700^\circ\text{C}$), полученных при изменении концентраций ТМФС и аммиака в исходной газовой смеси.

Скорость осаждения слоев SiC_x:H (SiC_x) и SiC_xN_y:H (SiC_xN_y). На рис. 47 представлена кривая зависимости скорости роста пленок от температуры осаждения. Значения скорости роста пленок в зависимости от условий синтеза (температура осаждения, состав исходной газовой смеси) меняются в интервале 5-65 нм/мин. С ростом температуры синтеза наблюдается уменьшение скорости роста, что характерно для плазмохимических процессов с использованием сложных органических молекул и было более подробно описано ранее для БТМСЭА и БТМСФА. Введение аммиака в исходную газовую смесь приводит к значительному уменьшению наблюдаемых скоростей осаждения пленки. Возможной причиной этого, как обсуждалось ранее, является протекание химических превращений с участием активированного ВЧ-излучением аммиака.

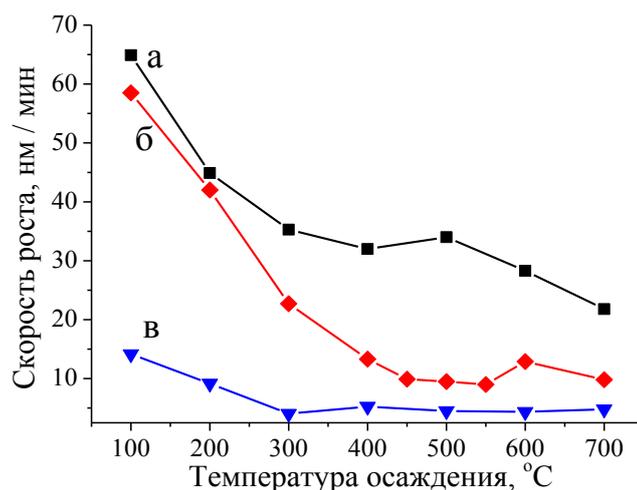


Рис. 47. Температурная зависимость скорости роста пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси триметилфенилсилана и дополнительного газа-активатора: гелия, $P(\text{He})/P(\text{ТМФС})=0,4$ (а); аммиака $-P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС})=0,25$ (б), и $0,4$ (в), соответственно

При увеличении соотношения $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС})$ наблюдается уменьшение скорости роста. На рис. 48 представлена зависимость скорости роста пленок, осажденных при 700°C , от содержания аммиака в исходной смеси в широком интервале значений $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0 - 2,5$. Видно, что при увеличении $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС})$ от 0 до 0,4 происходит резкое изменение скорости роста. Как будет показано ниже, при этих условиях синтеза наблюдается заметное изменение элементного состава пленок. При $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) > 0,4$ происходит дальнейшее уменьшение скорости роста, однако оно незначительно.

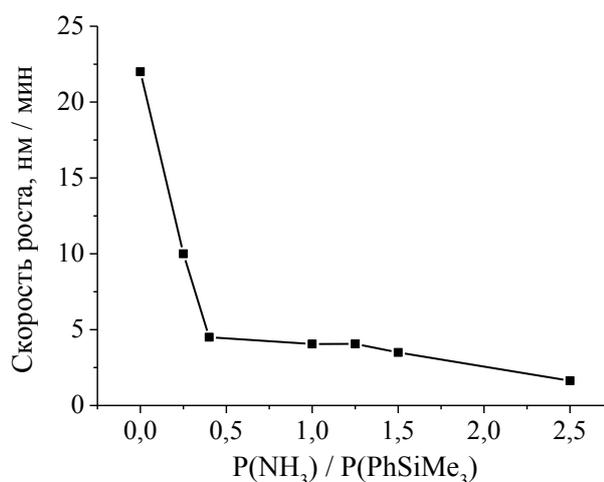


Рис. 48. Зависимость скорости роста пленок, осажденных при 700°C , от содержания аммиака в исходной смеси при разных значениях $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС})$

3.3.3.1. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок

$\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x), полученных из смеси ТМФС и гелия

На рис. 49 представлены ИК-спектры поглощения пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x), синтезированных при температурах 100-700°C из смеси ТМФС и He, а также спектр исходного соединения ТМФС.

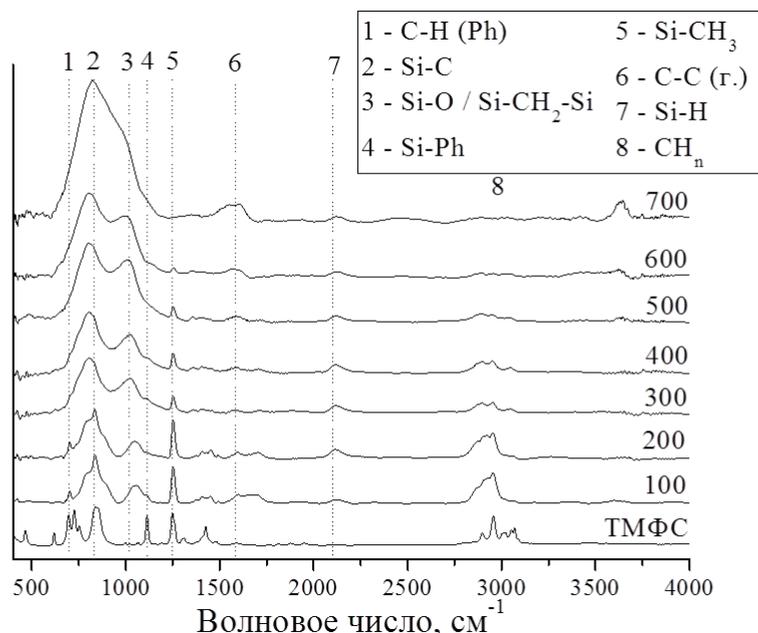


Рис. 49. ИК-спектры исходного соединения ТМФС и пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x), синтезированных из смеси ТМФС и гелия при разных температурах синтеза

В области $600\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ в спектрах присутствует интенсивная полоса, в которой можно выделить основные пики, относящиеся к колебаниям связей Si-C ($\sim 800\text{ см}^{-1}$) и Si-CH₂-Si / Si-O (1020 см^{-1}). В спектрах пленок, синтезированных при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}200^\circ\text{C}$, в этой области также наблюдаются максимумы, соответствующие колебаниям в фенильной группе: деформационные колебания ароматического кольца (700 и 830 см^{-1}) и связи Si-Ph (785 см^{-1}). Последний пик несколько смещен относительно положения в спектре предшественника. На присутствие в низкотемпературных пленках фенильной группы также указывает наличие пика, соответствующего колебаниям C-H в фенильной группе (1500 см^{-1}), который, однако, уже при $T_{\text{осажд.}} = 300^\circ\text{C}$ и выше не проявляется. ИК-спектры пленок, полученных при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}400^\circ\text{C}$, помимо этого содержат пики, относящиеся к колебаниям водородсодержащих связей C-H ($2800\text{-}3150\text{ см}^{-1}$), Si-CH₃ (1250 см^{-1}), Si-H ($\sim 2100\text{ см}^{-1}$), и в целом повторяют спектр исходной молекулы, поэтому такие пленки могут быть отнесены к гидрогенизированным пленкам «органического» характера. С увеличением температуры осаждения до 500°C и выше,

в спектрах остается единственная водородсодержащая связь Si-H. Одновременно в этих спектрах наблюдается широкая полоса поглощения при $700-1100\text{ см}^{-1}$ с выраженным максимумом, соответствующим колебанию связи Si-C и плечом, относящимся к колебаниям Si-O / Si-C-Si, а также пик в области $\sim 1550-1600\text{ см}^{-1}$, который можно отнести к проявлению связи C=C [284].

Таким образом, можно выделить области условий формирования основных типов получаемых пленок:

1. При низких температурах синтеза ($T_{\text{осажд.}} = 100-200^\circ\text{C}$) пленки SiC_xH , содержат фенильную группу, и их ИК-спектры близки к спектру исходного соединения.
2. В области средних температур: $T_{\text{осажд.}} = 300-400^\circ\text{C}$ были синтезированы водородсодержащие пленки SiC_xH .
3. Высокотемпературные пленки ($T_{\text{осажд.}} = 500-700^\circ\text{C}$) SiC_x имели более «неорганический» характер. Возможно наличие в них C=C групп.

Анализ методом КР-спектроскопии пленок, синтезированных из смеси ТМФС + He при температурах осаждения $500-700^\circ\text{C}$, показал наличие D- и G- мод, указывающих на присутствие неупорядоченного графита. Оценка размеров частиц по правилу Туинстра-Коенинга выявила рост их характеристического размера с увеличением температуры осаждения от 1,2 до 2,0 нм.

По данным элементного анализа методом EDX, основными элементами в пленках являются углерод, кремний и кислород. Содержание кислорода не превышало 5 ат. %. Элементный состав пленок в виде соотношения элементов C / Si как функции от температуры осаждения приведен на рис. 50. Во всем диапазоне температур значение C / Si превышает значение C / Si = 9 исходного вещества. Причиной этого может быть протекание процессов полимеризации с участием фенильного кольца и отщеплением кремнийсодержащих фрагментов при низких температурах синтеза. С ростом температуры осаждения содержание углерода в пленке уменьшается, что может быть связано с отщеплением фенильных групп и подтверждается данными ИК-спектроскопии. При температуре синтеза выше 400°C значение C / Si приближается к отношению C / Si в составе исходного соединения, однако пленка представляет собой уже совершенно иную, «неорганическую» пленку, которая, принимая во внимание результаты термодинамического моделирования, может являться смесью фаз $\text{SiC}_x + \text{C}$.

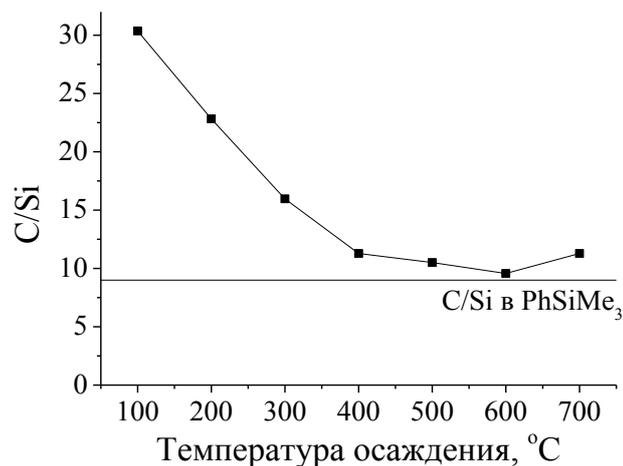


Рис. 50. Соотношение основных элементов в пленках SiC_xH (SiC_x), синтезированных из смеси ТМФС + He при разных температурах. Сплошной линией обозначено соотношение элементов в исходном соединении

Морфологию поверхности пленок SiC_x (SiC_xH) изучали методом СЭМ. Пленки, осажденные при температурах 100-400°C, обладали гладкой поверхностью без особенностей. Типичное изображение поверхности низкотемпературных пленок, полученных из смеси ТМФС и He, представлено на рис. 51а. При более высоких температурах синтеза (500-700°C) поверхность пленок была неровной, зернистой (рис. 51б), что может быть обусловлено выделением кластеров неупорядоченного графита, обнаруженного с использованием КР-спектроскопии.

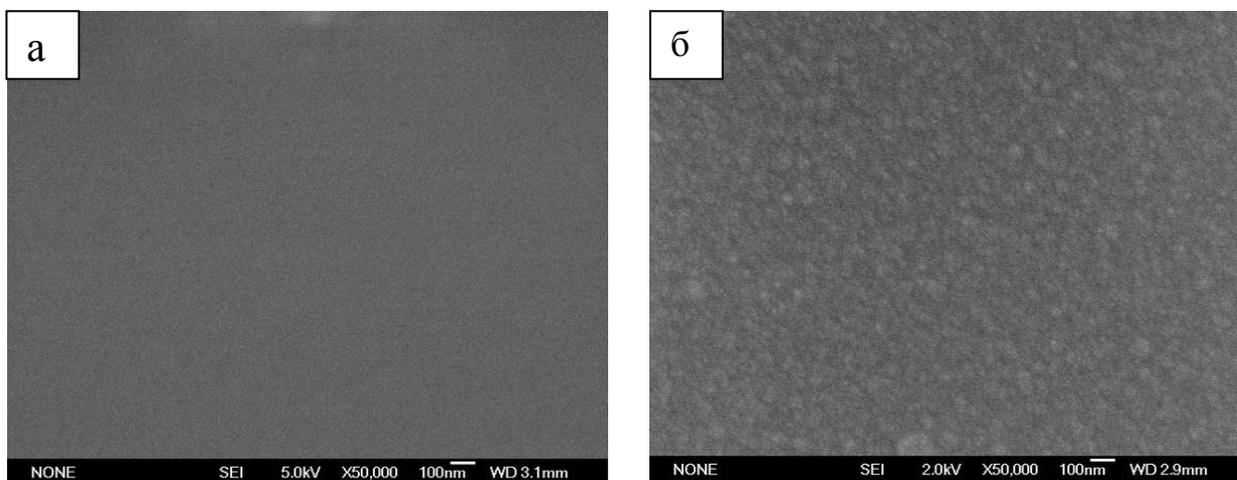


Рис. 51. Изображения СЭМ поверхности пленок, полученных из смеси ТМФС и He при температурах осаждения: 100 (а) и 700°C (б)

3.3.3.2. Исследование строения, состава и морфологии поверхности пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ (SiC_xN_y), полученных из смеси ТМФС и аммиака

ИК-спектры пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ (SiC_xN_y), осажденных из смеси ТМФС + NH_3 при различных температурах синтеза, представлены на рис. 52. Характер спектров, получаемых

при использовании аммиака в качестве дополнительного газа, значительно отличается от спектров пленок, получаемых из смеси ТМФС + He. Первой отличительной особенностью данных спектров является появление в широкой области ($600-1300\text{ см}^{-1}$) помимо пиков, отвечающих колебаниям Si-C и Si-CH₂-Si, дополнительного максимума, характерного для колебаний связи Si-N (950 см^{-1}), который при температурах $300-400^\circ\text{C}$ становится основным. Стоит отметить, что в спектрах пленок, осажденных при температурах ниже 400°C , эти пики, хотя и перекрываются между собой, однако имеют ярко выраженные максимумы. ИК-спектры пленок, осажденных при низких температурах, также содержат максимумы, относящиеся к колебаниям водородсодержащих связей C-H в группах CH_n ($2800-3150\text{ см}^{-1}$), Si-CH₃ (1250 см^{-1}), Si-H ($\sim 2100\text{ см}^{-1}$), деформационные колебания ароматического кольца (700 и 830 см^{-1}), и в целом близки к спектру исходной молекулы. Водородсодержащие связи в составе пленок, полученных из смеси ТМФС + NH₃, достаточно устойчивы, и их колебания присутствуют вплоть до $T_{\text{осажд.}} = 500^\circ\text{C}$. Наиболее интенсивная полоса в ИК-спектрах высокотемпературных пленок имеет единственный максимум. Отсутствие симметрии у данного пика говорит о том, что он является суперпозицией нескольких компонент, среди которых можно выделить Si-C, Si-N и Si-CH₂-Si. В остальной части спектра присутствуют пики, относящиеся к колебаниям других азотсодержащих связей: C≡N ($\sim 2170\text{ см}^{-1}$, проявляются при $T_{\text{осажд.}} = 500-700^\circ\text{C}$), N-H ($\sim 3350\text{ см}^{-1}$, проявляются при $T_{\text{осажд.}} = 300-700^\circ\text{C}$), что свидетельствует об активном встраивании азота в состав растущей пленки в ходе протекания химических превращений.

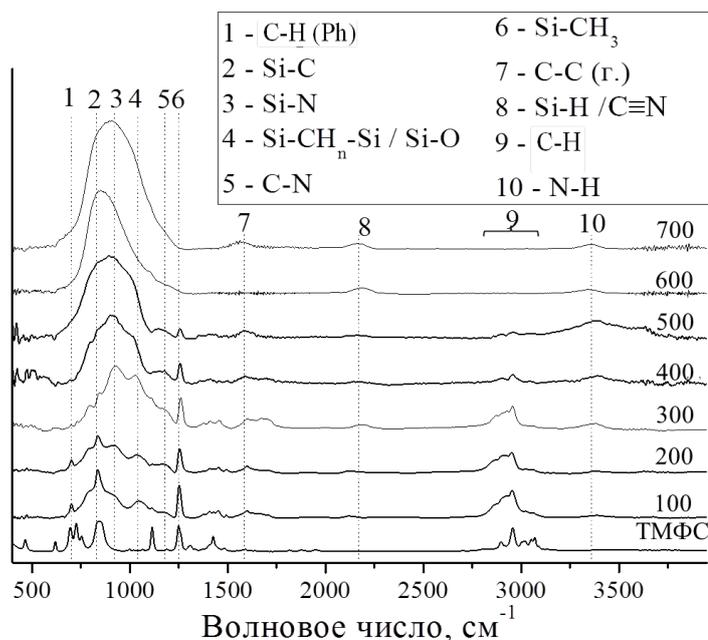


Рис. 52. ИК-спектры исходного соединения ТМФС и пленок SiC_xN_y:H (SiC_xN_y), синтезированных из смеси ТМФС и аммиака при соотношении исходных веществ $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0,4$ при разных температурах

Более детально была изучена эволюция ИК-спектров пленок, синтезированных при из смеси ТМФС + NH₃ при температурах осаждения 300 и 700°С в более широком интервале изменения состава газовой смеси. При $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0$ в качестве дополнительного газа использовался гелий.

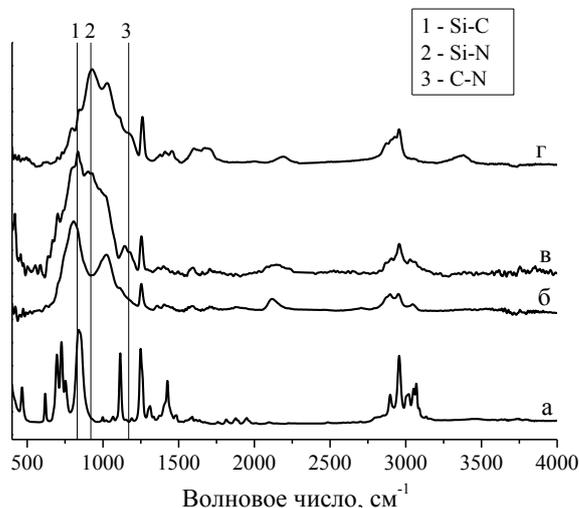


Рис. 53. ИК-спектры исходного соединения ТМФС (а) и пленок SiC_xN_y:H, синтезированных при температуре 300°С и различном составе газовой смеси: $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0$ (б); 0,25 (в); 0,4 (г)

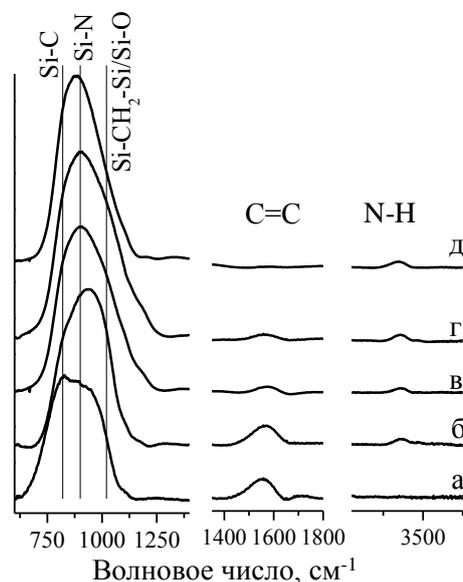


Рис. 54. ИК-спектры пленок SiC_xN_y, синтезированных при температуре 700°С и различном составе газовой смеси: $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0$ (а); 0,4 (б); 1 (в); 1,5 (г), 2,5 (д)

На рис. 53 приведены ИК-спектры пленок SiC_xN_y:H, полученных при различной доли аммиака в реакционной смеси. Интересно отметить, что уже небольшое количество аммиака в исходной газовой смеси – $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0,25$ приводило к образованию связи Si-N, не присутствовавшей в составе исходной молекулы ТМФС (рис. 53в). При более высоком соотношении $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0,4$ эта связь становилась основной, соотношение интенсивностей сигналов $I(\text{Si-C}) / I(\text{Si-N})$ уменьшалось (рис. 53г). Наблюдается образование связи C-N в пленках, полученных при использовании смеси $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0,25$, однако, которая, однако, не выражена в пленке, полученной при $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0$. Возможная причина такого явления связана с уменьшением общего содержания углерода в пленке, о чем будет упомянуто позже при рассмотрении результатов элементного анализа. Изменение состава исходной газовой смеси при температуре осаждения $T_{\text{осажд.}} = 300^\circ\text{C}$ в диапазоне более широком, чем $0 < P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) < 0,4$ при сохранении суммарного давления в системе было невозможно, поскольку в данных условиях получить пленки достаточной для обнаружения методом эллипсометрии толщины не удалось. Вероятной причиной этого являлось высокое содержание в плазме частиц

активированного аммиака, в результате чего в ходе синтеза над процессом роста полимероподобной пленки преобладал процесс ее травления частицами газовой фазы.

На рис. 54 представлена эволюция ИК-спектров пленок, синтезированных при 700°C, при изменении состава исходной газовой фазы. В области 700-1100 см⁻¹ располагается широкая полоса, которая может быть суперпозицией пиков, связанных с колебаниями связей Si-C, Si-N и Si-C-Si / Si-O, форма и положение максимума с ростом содержания аммиака в исходной смеси меняются незначительно. Следует отметить уменьшение интенсивности пика, соответствующего связи C=C, и увеличение интенсивности пика, соответствующего колебаниям связи N-H, с ростом содержания аммиака в исходной газовой смеси. Для более глубокого анализа ИК-спектров было проведено математическое разложение основной полосы спектра (рис. 55) пленок, осажденных при $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFC}) = 0; 1; 2,5$. В спектре пленки, полученной 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 $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFC}) = 2,5$ указанные выше пики становятся доминирующими. Таким образом, так же, как и в случае осаждения пленок при $T_{\text{осажд.}} = 300^\circ\text{C}$, введение аммиака меняет характер связей, присутствующих в составе пленок, однако для получения пленки, в которой связь Si-N является доминирующей, требуется введение большего количества аммиака в состав газовой фазы.

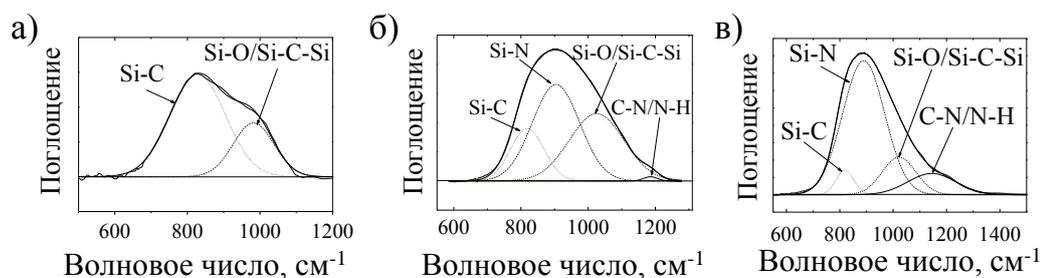


Рис. 55. Математическое разложение основной полосы поглощения в ИК-спектре пленок SiC_xN_y , синтезированных при температуре 700°C и различном составе газовой смеси:

$$P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFC}) = 0 \text{ (а); } 1 \text{ (б); } 2,5 \text{ (в)}$$

Анализ КР-спектров пленок, полученных из смеси ТМФА + NH_3 при $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMFC}) = 0,4$, показал, что тенденции изменения формы КР-спектра пленок от температуры синтеза сходны с описанными ранее для пленок, полученных из соединений БТМСЭА и БТМСФА. Спектры низкотемпературных пленок не содержат особенностей, в то время, в спектрах пленок, полученных при $T_{\text{осажд.}} \geq 500^\circ\text{C}$, присутствуют D- и G- моды разупорядоченного графита. Оценка размеров частиц по правилу Туинстра-Коенинга также показала рост

их характеристического размера с увеличением температуры осаждения от 2 до 2,5 нм. Стоит отметить, что по проведенной оценке в тех случаях, когда в КР-спектрах пленок, полученных из БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС, было обнаружено присутствие D- и G- линий, размер частиц был приблизительно одинаков и составил ~1,5-2 нм. Поскольку при проведении экспериментов условия роста (суммарное давление, соотношение реагентов, мощность плазмы, геометрия системы) выдерживались одинаковыми, а изменялись лишь состав и структура исходного соединения, можно сделать вывод, что дизайн соединения-предшественника не оказывает значительного влияния на сам процесс роста кластеров разупорядоченного углерода в пленках, лишь изменяя температуру начала образования этой дополнительной фазы в зависимости от количества углерода в молекуле исходного соединения и наличия аммиака в исходной газовой смеси.

Более интересными оказались результаты исследования методом КР-спектроскопии пленок, синтезированных при 700°C при использовании исходной газовой смеси различного состава (рис. 56). В спектрах пленок, синтезированных при избытке предшественника ТМФС, интенсивность G-компоненты сопоставима и даже несколько превышает интенсивность D-компоненты. С ростом содержания аммиака наблюдается увеличение вклада пика D, вероятно, сопровождающееся увеличением разупорядоченности графита. Одновременно с этим наблюдается уменьшение интенсивности пика, отвечающего колебаниям C=C в ИК-спектрах пленок (рис. 54б-в). 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. Напомним, что пик, соответствующий связи C=C, в ИК-спектре этих пленок также не проявлялся (рис. 54,г).

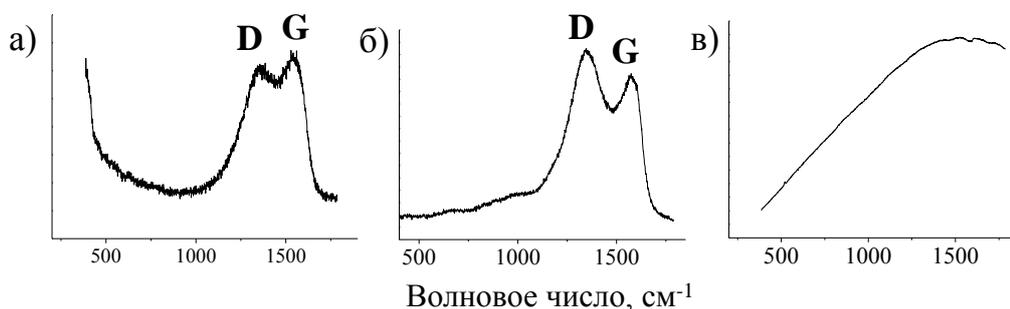


Рис. 56. Типичные КР-спектры пленок SiC_xN_y , синтезированных из смеси ТМФС и аммиака при температуре 700°C и различном составе исходной газовой смеси: $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0$ и 0,4 (а); 1- 1,25 (б), 1,5- 2,5 (в)

Для более детального изучения изменения характера присутствующих в пленках связей при изменении состава исходной газовой смеси в интервале $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 1,0$ до 1,5 был

применен метод РФЭС. На рис. 57 представлены $Si2p$, $C1s$ и $N1s$ спектры для пленок, полученных из трех составов исходной газовой смеси $P(NH_3)/P(TMFC) = 1,0; 1,25$ и $1,5$. Результаты РФЭС анализа близки для всех трех образцов.

В спектрах кремния наблюдается один основной пик с энергией связи $E_{св}(Si2p) = 102,0$ эВ, близкой к кремнию в составе нитридов кремния Si_3N_4 [134,117,285]. Также присутствует пик с большим значением энергии связи порядка $103,3$ эВ, близким к оксиду кремния SiO_2 [286]. Полуширина линий составляет ~ 2 эВ.

В РФЭС-спектрах $C1s$ наблюдаются один основной пик с энергией связи $284,7-284,9$ эВ и слабоинтенсивный пик в области $287,1-287,5$ эВ. Полуширина пиков составляет порядка $2,2$ эВ. Пик в области 285 эВ может быть отнесен к свободному углероду, образующему C-C и/или C-N связи [134,117,285]. Положение максимума данного пика в спектре пленки, полученной при $P(NH_3)/P(TMFC) = 1,5$, смещается в область больших энергий на $0,2$ эВ, что находится в пределах ошибки, но может быть связано с уменьшением содержания элементарного углерода в пленке, что согласуется с данными ИК- и КР-спектроскопии. Связи C-N должны давать вклад в спектр $C1s$ в области ~ 286 эВ, однако, выделить пики в этой области не удастся, по-видимому, из-за достаточно большой ширины линии спектра. Углерод в составе кислородсодержащих групп дает вклад в спектр в области $287,5$ эВ. Вклад этих связей наиболее заметен в образцах, синтезированных при $P(NH_3)/P(TMFC) = 1,0-1,25$. Основной пик в спектрах $N1s$ имеет энергию связи $397,8$ эВ, что близко к энергии связи в нитриде кремния. Пик с энергией связи $399,4$ эВ может быть отнесен к атомам азота, связанным с углеродом.

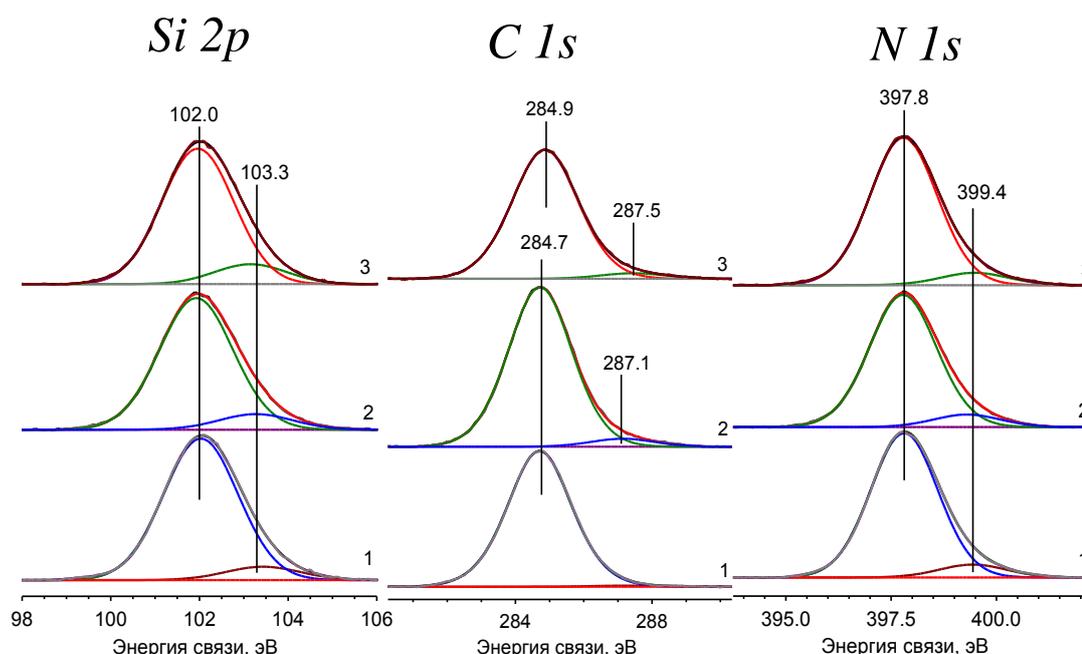


Рис. 57. РФЭС-спектры $Si2p$, $C1s$, $N1s$ пленок SiC_xN_y , полученных из смеси ТМФС и аммиака при температуре $700^\circ C$ и различном составе исходной газовой смеси: $P(NH_3)/P(TMFC) = 1$ (1), $1,25$ (2), $1,5$ (3)

На рис. 58 представлены результаты элементного анализа пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси ТМФС и аммиака с соотношением $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0,4$, при изменении температуры осаждения. Данные EDX подтвердили, что основными элементами, содержащимися в пленке, являются Si, C, N и O. Тенденции изменения состава аналогичны описанным ранее для систем БТМСЭА + NH_3 и БТМСФА + NH_3 . Содержание углерода в составе пленок и соотношение C / Si уменьшается с ростом температуры в интервале $T_{\text{осажд.}} = 100\text{--}500^\circ\text{C}$, что связано с уменьшением количества водородсодержащих органических групп в пленке и подтверждается данными ИК-спектроскопии. При $T_{\text{осажд.}} > 500^\circ\text{C}$ наблюдается рост содержания углерода и соотношения C / Si, что может быть обусловлено выделением кластеров неупорядоченного углерода и подтверждается данными КР-спектроскопии. Следует отметить, что молекула исходного соединения не содержит азот в своем составе, однако, он присутствует в составе осаждаемых пленок. Более того, при температуре синтеза 500°C в составе осаждаемой пленки практически отсутствует углерод, чего не наблюдалось для пленок, полученных из БТМСЭА и БТМСФА. Вероятно, наличие достаточно устойчивого дисилазанового фрагмента в этих соединениях затрудняет реакцию с активированным аммиаком. Соотношение N/Si в пленках уменьшается с ростом температуры осаждения от 4,7 до 1,2, что может быть связано с уменьшением содержания углеводородных групп, легко реагирующих с аммиаком.

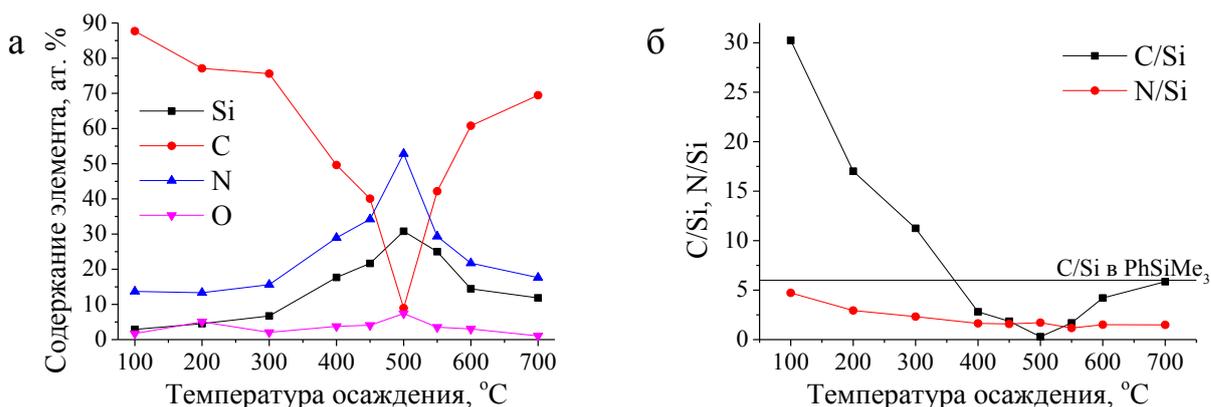


Рис. 58. Элементный состав пленок SiC_xN_y , синтезированных из смеси ТМФС + NH_3 при разных температурах синтеза: (а) – процентное содержание элементов, (б) – соотношение основных элементов в пленке (сплошной линией обозначено соотношение элементов в молекуле соединения-предшественника)

На рис. 59 показано изменение элементного состава пленок, синтезированных при $T_{\text{осажд.}} = 700^\circ\text{C}$ при варьировании состава исходной газовой смеси в интервале

$P(\text{NH}_3)/P(\text{TMФC}) = 0-2,5$, определенное методом энергодисперсионной спектроскопии. Также на рис. 59б приведены значения соотношения элементов в пленке, определенные методом РФЭС. Стоит отметить хорошую сходимость результатов, полученных методами РФЭС и EDX. На графике изменения элементного состава наблюдается значительное уменьшение содержания углерода в пленках с ростом доли аммиака в исходной газовой смеси. Как уже обсуждалось ранее, данный факт может быть отнесен к протеканию реакций между исходным соединением и его фрагментами с активированным в плазме аммиаком, в результате которых происходит удаление углеродсодержащих фрагментов из зоны осаждения пленки и уменьшение количества разупорядоченного графита в пленке (КР-спектроскопия).

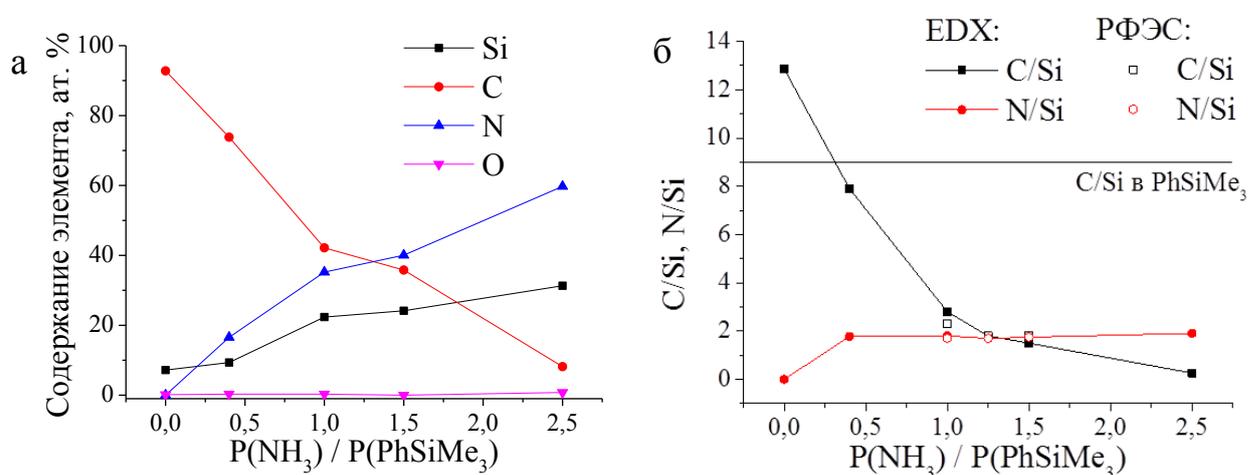


Рис. 59. Элементный состав пленок SiC_xN_y , синтезированных из смеси ТМФC + NH_3 температуре 700°C и различном составе исходной газовой смеси $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMФC})$, определенный методами EDX и РФЭС:
(а) – процентное содержание элементов, (б) – соотношение основных элементов в пленке

Структура тестового образца SiC_xN_y , синтезированного из смеси ТМФC + NH_3 при составе исходной газовой смеси $P(\text{NH}_3)/P(\text{TMФC}) = 0,4$ была изучена методом ПЭМ. На рис. 60 представлены изображения поперечного сечения образца, снятого в «светлом» и «темном» поле, а также результаты анализа SAED. Сама пленка имеет аморфную однородную структуру. Включений кластеров элементарного углерода зафиксировать не удалось. Граница раздела с подложкой атомно-гладкая, на границе раздела присутствует слой естественного оксида кремния $\text{SiO}_2 \sim 3$ нм.

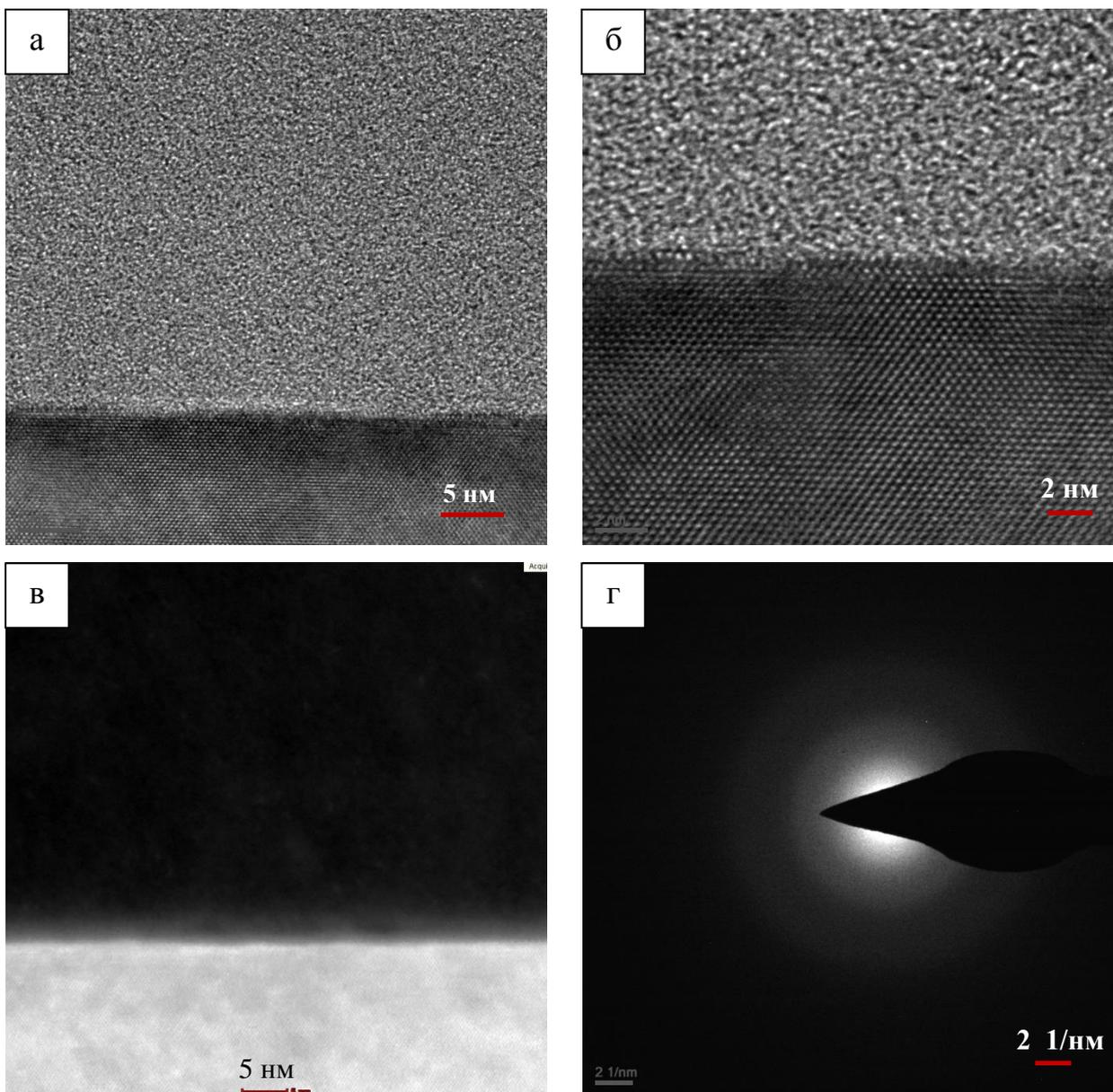


Рис. 60. ПЭМ-изображения пленки SiC_xN_y , синтезированной из смеси ТМФС + NH_3 температуре 700°C и $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0,4$: в светлом поле (а, б) и в темном поле (в) и SAED-изображение (г)

Морфологию поверхности пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) изучали методом СЭМ. Пленки, осажденные при температурах $100\text{--}400^\circ\text{C}$, обладали гладкой поверхностью без особенностей (рис. 61а). При более высоких температурах синтеза – $500\text{--}700^\circ\text{C}$ – поверхность получаемых пленок была неровной, зернистой (рис. 61б). Приведенные микрофотографии показывают, что морфология пленок, осажденных из ТМФС, практически не зависит от типа используемого дополнительного газа.

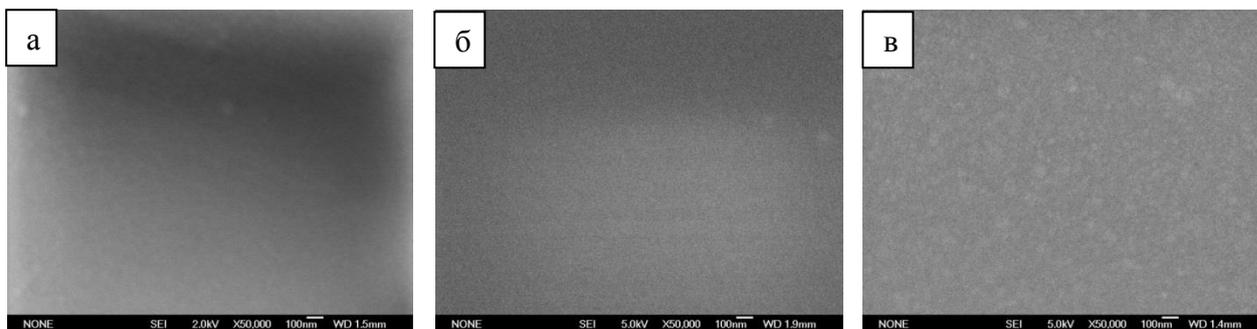


Рис. 61. Изображения СЭМ поверхности пленок, полученных из смеси ТМФС и NH_3 при температурах осаждения: 100 (а), 400 (б) и 700°С (в)

3.3.3.3. Функциональные свойства пленок, осажденных из ТМФС

Оптические свойства. На рис. 62 представлены спектры пропускания образцов $\text{SiC}_x\text{H}(\text{SiC}_x) / \text{SiO}_2$ и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}(\text{SiC}_x\text{N}_y) / \text{SiO}_2$, синтезированных из смеси ТМФС + He и ТМФС + NH_3 . Толщина осажденного слоя составляла 200-250 нм. На рис. 63 показаны фотографии тестовых образцов.

Для пленок $\text{SiC}_x\text{H}(\text{SiC}_x)$, осажденных при температуре 100-400°С из смеси ТМФС + He (рис 62а), значение коэффициента пропускания составило 95- 85%. Увеличение температуры синтеза, $\geq 500^\circ\text{C}$ приводило к снижению прозрачности пленок вследствие появления кластеров неупорядоченного углерода, что было показано методом КР-спектроскопии. Аналогичное поведение было описано ранее для пленок, осажденных из БТМСЭА и БТМСФА. Значение коэффициента пропускания пленок, осажденных в высокотемпературной области из ТМФС выше, чем пленок, полученных в аналогичных условиях из БТМСФА, что обусловлено меньшим содержанием углерода в исходном веществе.

На рис. 62б представлена эволюция коэффициента пропускания образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}(\text{SiC}_x\text{N}_y) / \text{SiO}_2$, синтезированных из смеси ТМФС + NH_3 при соотношении давлений исходных веществ $P(\text{NH}_3) / P(\text{ТМФС}) = 0,4$ с температурой синтеза. Стоит отметить, что изменение состава исходной газовой смеси и использование смеси ТМФС + NH_3 вместо ТМФС + He не привело к значительному улучшению прозрачности пленок, как это наблюдалось для образцов, осажденных из обоих соединений класса дисилазанов (БТМСЭА и БТМСФА). Напротив, в данном случае наблюдается некоторое снижение коэффициента пропускания для пленок, полученных в высокотемпературной области в сравнении с пленками, полученными из смеси ТМФС + He. Прозрачность пленок, осажденных при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}500^\circ\text{C}$,

составила 95- 85% в зависимости от температуры синтеза. С ростом температуры осаждения прозрачность пленок снижалась до 65 % как следствие появления в них кластеров разупорядоченного углерода.

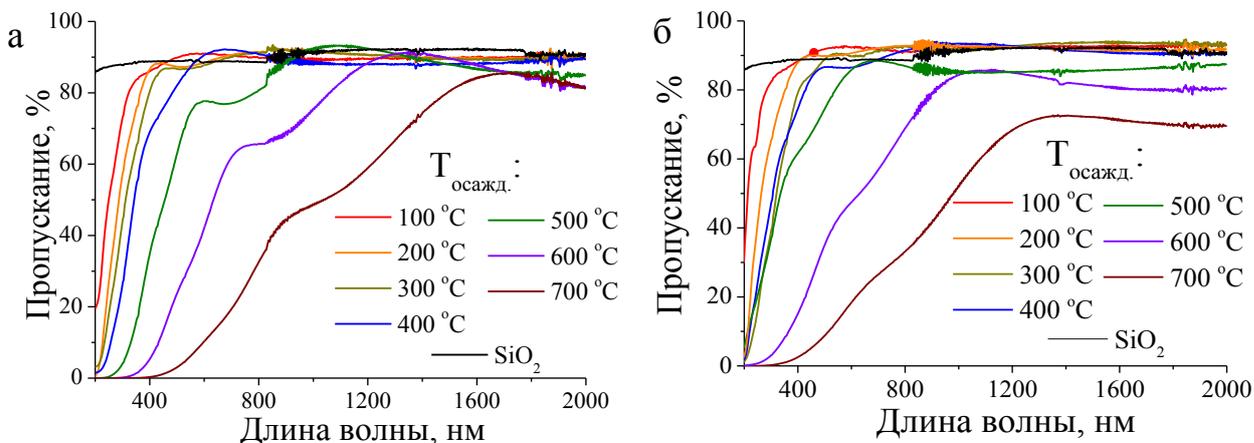


Рис. 62. Спектры пропускания образцов SiC_xH (SiC_x) / SiO_2 и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ (SiC_xN_y) / SiO_2 , синтезированных при $T=100-70^\circ\text{C}$ из смеси ТМФА + He (а) и ТМФС + NH_3 (б), а также кварцевой подложки

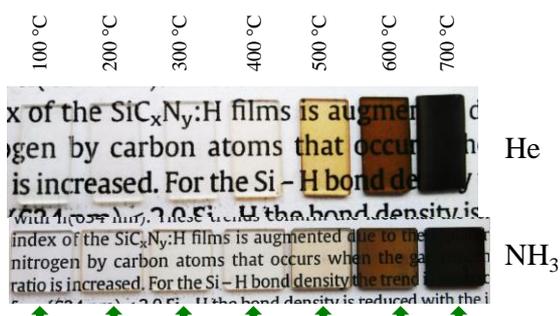


Рис. 63. Фотографии тестовых образцов SiC_xH (SiC_x) / SiO_2 и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ (SiC_xN_y) / SiO_2 , синтезированных при $T = 100-700^\circ\text{C}$ из смеси ТМФС + He и ТМФС + NH_3

Для температуры осаждения 700°C зависимость коэффициента пропускания от состава исходной газовой смеси была изучена более подробно. Рис. 64 содержит спектры пропускания пленок, осажденных при температуре 700°C из смеси ТМФС + NH_3 при соотношении давлений исходных веществ $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0-2,5$. Фотографии образцов представлены на рис. 65. Увеличение отношения $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) > 1,5$ приводит к значительному росту прозрачности пленок, максимум коэффициента пропускания смещается в область меньших длин волн, что связано с уменьшением содержания углерода, как было показано выше методами ИК-, КР-, РФЭ- и энергодисперсионной спектроскопии.

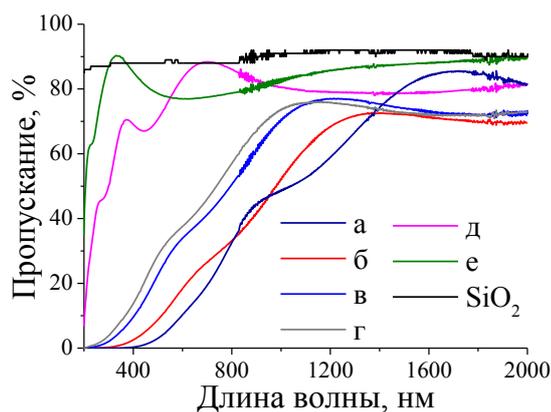


Рис. 64. Спектры пропускания образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y / \text{SiO}_2$, синтезированных из смеси ТМФС + NH_3 при $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0$ (а), 0,4 (б), 1,0 (в), 1,25 (г), 1,5 (д), 2,5 (е)

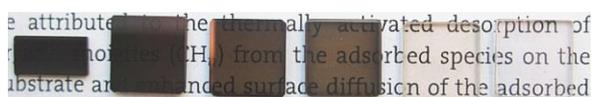


Рис. 65. Фотографии тестовых образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y / \text{SiO}_2$, из смеси ТМФС + NH_3 при $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0$ (а), 0,4 (б), 1,0 (в), 1,25 (г), 1,5 (д), 2,5 (е)

Ширина оптической запрещенной зоны пленок SiC_xH (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ (SiC_xN_y), осажденных из смеси ТМФС + He и ТМФС + NH_3 ($P(\text{доп. газ})/P(\text{ТМФС}) = 0,4$), была определена по спектрофотометрическим данным (рис. 66). Как было показано ранее, замена гелия на аммиак в составе исходной смеси в приведенных условиях не оказывает значительного влияния на характер спектров пропускания. В соответствии с этим, и значения ШЗЗ оказались близкими для этих газовых смесей, уменьшаясь от 4,0 до 1,0 эВ с ростом температуры осаждения. Подобная зависимость ШЗЗ уже наблюдалась ранее для пленок, синтезированных из БТМСЭА и БТМСФА. На рис. 66б приведена зависимость ШЗЗ пленок, осажденных при 700°C , от состава исходной газовой смеси при $P(\text{NH}_3) / P(\text{ТМФС}) = 0,2-1,25$. Действительно, изменение соотношения давлений в области $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) < 1,5$ не приводило к значительному изменению данного параметра, однако, как и в случае коэффициента пропускания, значительный скачок значения ШЗЗ произошел при $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 1,5$. Состав пленки, осаждаемой в этих условиях, близок к нитриду кремния, ШЗЗ которого составляет 4,0 эВ [155].

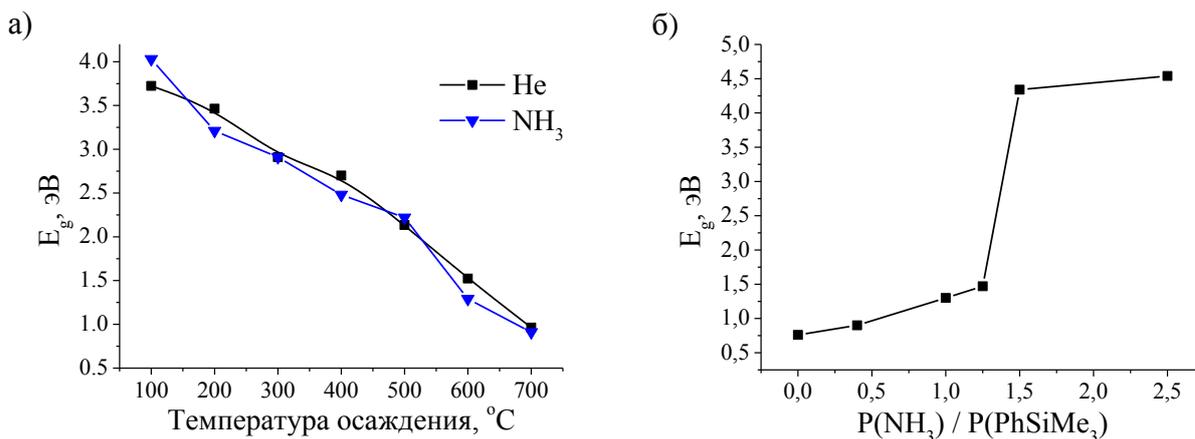


Рис. 66. Ширина запрещенной зоны пленок $SiC_x:H$ (SiC_x) и $SiC_xN_y:H$ (SiC_xN_y), синтезированных из смеси ТМФС + He и ТМФС + NH_3 при $T=100-700^\circ C$ (а); из смеси ТМФС + NH_3 при $T = 700^\circ C$ и $P(NH_3)/P(ТМФС) = 0-2,4$ (б)

На рис. 67 сопоставлены зависимости показателя преломления пленок, синтезированных из смеси ТМФС + He и ТМФС + NH_3 разного состава, от температуры осаждения. Из рисунка видно, что значения n при одинаковых $T_{\text{осажд}}$ близки для всех использованных газовых смесей. С ростом температуры от 100 до $700^\circ C$ наблюдалось увеличение n от 1,5-1,6 до 2,2-2,3, что может быть связано с изменением их химического состава, с одной стороны, и их плотности, с другой.

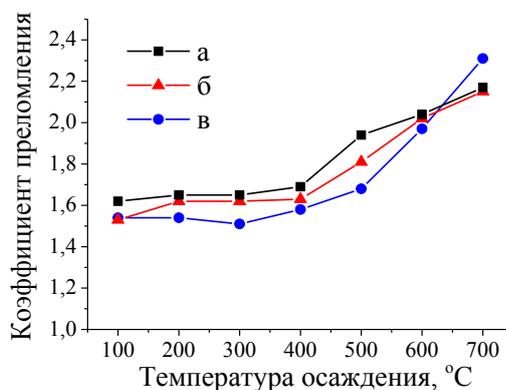


Рис. 67. Показатель преломления пленок $SiC_x:H$ (SiC_x) и $SiC_xN_y:H$ (SiC_xN_y), синтезированных при $T=100-700^\circ C$ из смеси ТМФС + He – (а), ТМФС + NH_3 ($P(NH_3)/P(ТМФС) = 0,25$) – (б), ТМФС + NH_3 ($P(NH_3)/P(ТМФС) = 0,4$) – (в)

Диэлектрические свойства. Для исследования диэлектрических свойств пленок были созданы тестовые МДП структуры Al / $SiC_x:H$ ($SiC_xN_y:H$) / Si (100). При синтезе варьировали тип дополнительного газа (He, NH_3) и температуру осаждения. Соотношение газов ($P(\text{доп. газ})/P(ТМФС)$) было постоянным и равнялось 0,4. Полученные значения диэлектрической проницаемости пленок приведены в табл. 14. Необходимо отметить, что значения ϵ достаточно низкие во всем диапазоне условий, а тенденции изменения

диэлектрической проницаемости сходны с описанными ранее для пленок, осажденных из БТМСФА. В случае осаждения пленок из смеси ТМФС + NH₃ с ростом температуры синтеза также наблюдалось увеличение значений ε, в то время как в отсутствие источника дополнительного азота значение диэлектрической проницаемости уменьшается. Объясняется данный факт изменением состава пленок от «SiC_x»-подобных пленок (типичное значение ε = 3-5) до «SiN_x»-подобных пленок (типичное значение ε ~7.2).

Т а б л и ц а 14

Зависимость коэффициента диэлектрической проницаемости пленок SiC_x:H (SiC_xN_y:H) от условий синтеза

Исходная газовая смесь	Температура осаждения			
	100°C	200°C	300°C	400°C
ТМФС + He	3,37	3,35	2,96	3,73
ТМФС + NH ₃	3,36	3,36	5,29	> 5,4

Для пленки SiC_x:H, осажденной при температуре 400°C из смеси ТМФС + He, были изучены барьерные свойства против диффузии меди. Данная пленка была выбрана, потому что, с одной стороны, имеет низкое значение диэлектрической проницаемости, а другой стороны, как синтезированная при относительно высокой температуре, обладает достаточно хорошей стабильностью (см. раздел 3.4). Для проведения исследования была синтезирована структура Cu / SiC_x:H / 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. 68. Как видно, структура имеет четкие границы как между пленкой SiC_x:H и подложкой, так и между пленой и слоем меди. Величина переходного слоя составляет ~5 нм.

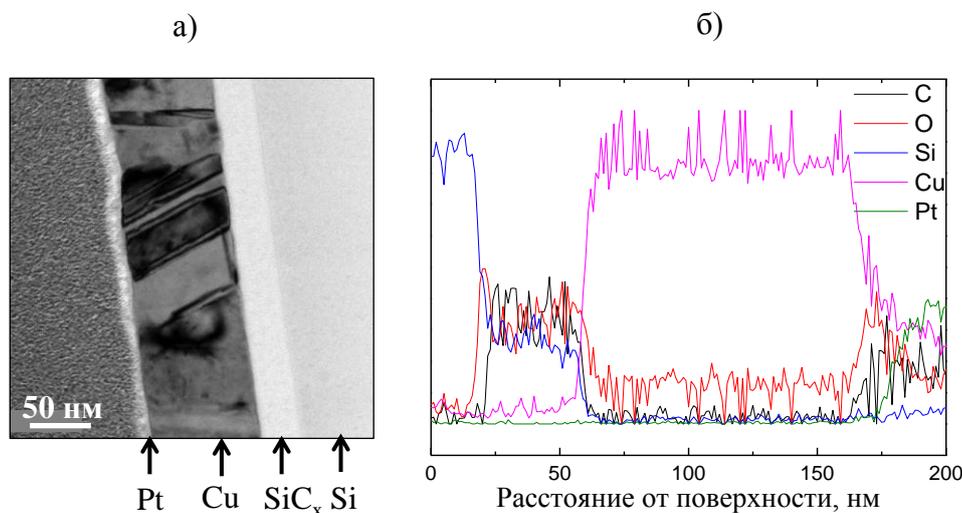


Рис. 68. ПЭМ-изображение (а) и профиль элементного состава (б) структуры Cu / SiC_x:H / Si(100), отожженной при 400°C в течение 60 мин

Механические свойства. На рис. 69 представлены значения микротвердости и модуля Юнга для пленок, осажденных при 700°C из смеси ТМФС + NH_3 при различном соотношении $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС})$, полученные методом наноиндентирования. Для проведения исследования были синтезированы образцы толщиной $\sim 1,5$ мкм с целью исключения эффекта подложки. Измерения были проведены при различных прилагаемых нагрузках (10, 20, 50, 100 мН). Видно, что увеличение содержания аммиака в исходной газовой смеси привело к значительному увеличению твердости осаждаемых пленок вследствие изменения состава пленок от близкого к карбиду кремния до близкого к нитриду кремния. Данные результаты согласуются с полученными ранее [104,287].

Следует отметить, что, хотя толщина пленок и была увеличена до 1,5 мкм, однако, значения твердости и модуля Юнга увеличивались с ростом нагрузки от 10 до 100 мН, что соответствует глубине проникновения ~ 185 и ~ 750 нм, соответственно. Этот эффект более выражен в случае модуля Юнга, что было ожидаемо, поскольку его значение определяется не только всем объемом пленки, но и свойствами подложки. В данном случае подложкой является пластина кремния, модуль Юнга которой превышает модуль Юнга пленки и составляет 190 ГПа. Можно предположить, что увеличение твердости определяется высоким градиентом напряжений, вызванных локализацией деформаций в пленках. Тем не менее, пленки, нанесенные при $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 2,5$, характеризуются уменьшением твердости и модуля Юнга при нагрузках 50 и 100 мН. Это связано с появлением трещин в пленке, вероятно, вследствие высоких напряжений растяжения.

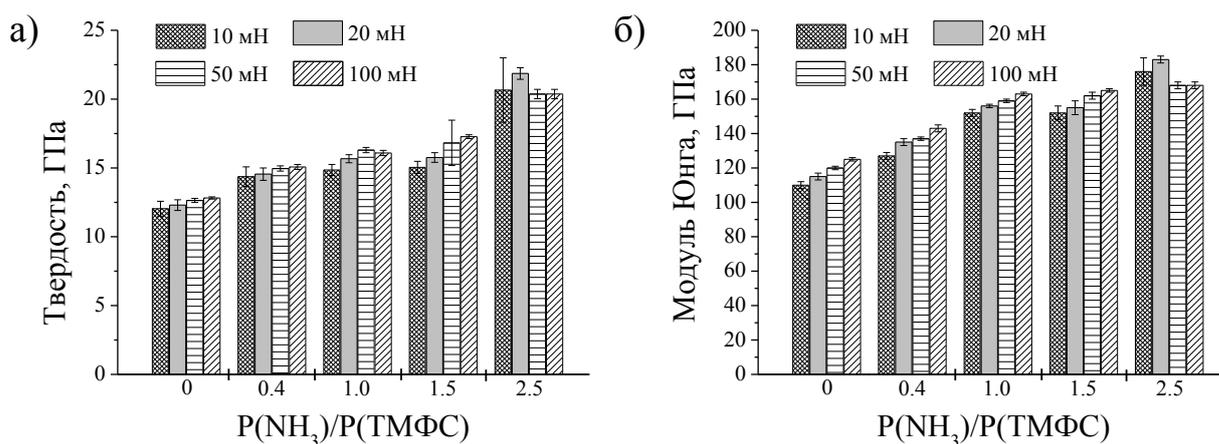


Рис. 69. Микротвердость и модуль Юнга пленок SiC_xN_y , синтезированных из смеси ТМФС + NH_3 при $T = 700^{\circ}\text{C}$ и $P(\text{NH}_3)/P(\text{ТМФС}) = 0-2,5$, измеренные в условиях нагрузок 10-20-50-100 мН

3.4. Исследование стабильности состава и свойств пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) во времени под воздействием атмосферы воздуха

В разделе 3.3 было показано, что в составе осаждаемых пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ присутствует некоторое количество кислорода. Были предположены основные причины появления кислорода в пленках. Во-первых, он может встраиваться в пленку в процессе синтеза за счет травления плазмой стенок кварцевого реактора. Другой причиной появления кислорода может быть относительно невысокий остаточный вакуум в системе ($P_{\text{ост.}} = 3\text{-}6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). В-третьих, что более вероятно для низкотемпературных полимероподобных пленок, при извлечении синтезированного образца из реактора после окончания эксперимента может происходить поглощение кислорода и влаги воздуха его поверхностью. Для подтверждения этого предположения было проведено дополнительное исследование по выяснению природы присутствующего кислорода и его влиянию на функциональные свойства пленок.

Методом энергодисперсионной спектроскопии было изучено изменение элементного состава пленок при хранении их на воздухе. Для исследования были синтезированы образцы одинаковой толщины 200 нм. Наблюдение за изменением элементного состава проводили в течение 128 суток. Результаты исследования для пленок SiC_xN_y , осажденных из смеси БТМСЭА + He при температурах 100, 400 и 700°C, приведены на рис. 70а, 70б и 70в, соответственно. Следует отметить, что в составе пленок, осажденных при температуре 100°C, наблюдается значительное увеличение содержания кислорода от 10 до 20 ат. % в течении первых 60 суток хранения. Пленки, осажденные при 400°C, обладали большей стабильностью. Содержание кислорода в них возрастало от 10 до 15 ат. % в течение первых 30 дней, после чего состав изменялся незначительно. Пленки, синтезированные при температуре 700°C, содержали кислород на уровне не выше 5 ат. %. Содержание элементов в пленках менялось незначительно на протяжении всего времени исследования. Изменение элементного состава на воздухе с течением времени свидетельствует о способности данных пленок окисляться и поглощать влагу воздуха, причем с увеличением температуры осаждения стабильность пленок увеличивается. Кроме того, уже через сутки пленки, осажденные при различных температурах синтеза, обладали значительно различающимся содержанием кислорода, то есть наибольшее окисление пленок происходило в начальный момент времени после изъятия пленок из реактора.

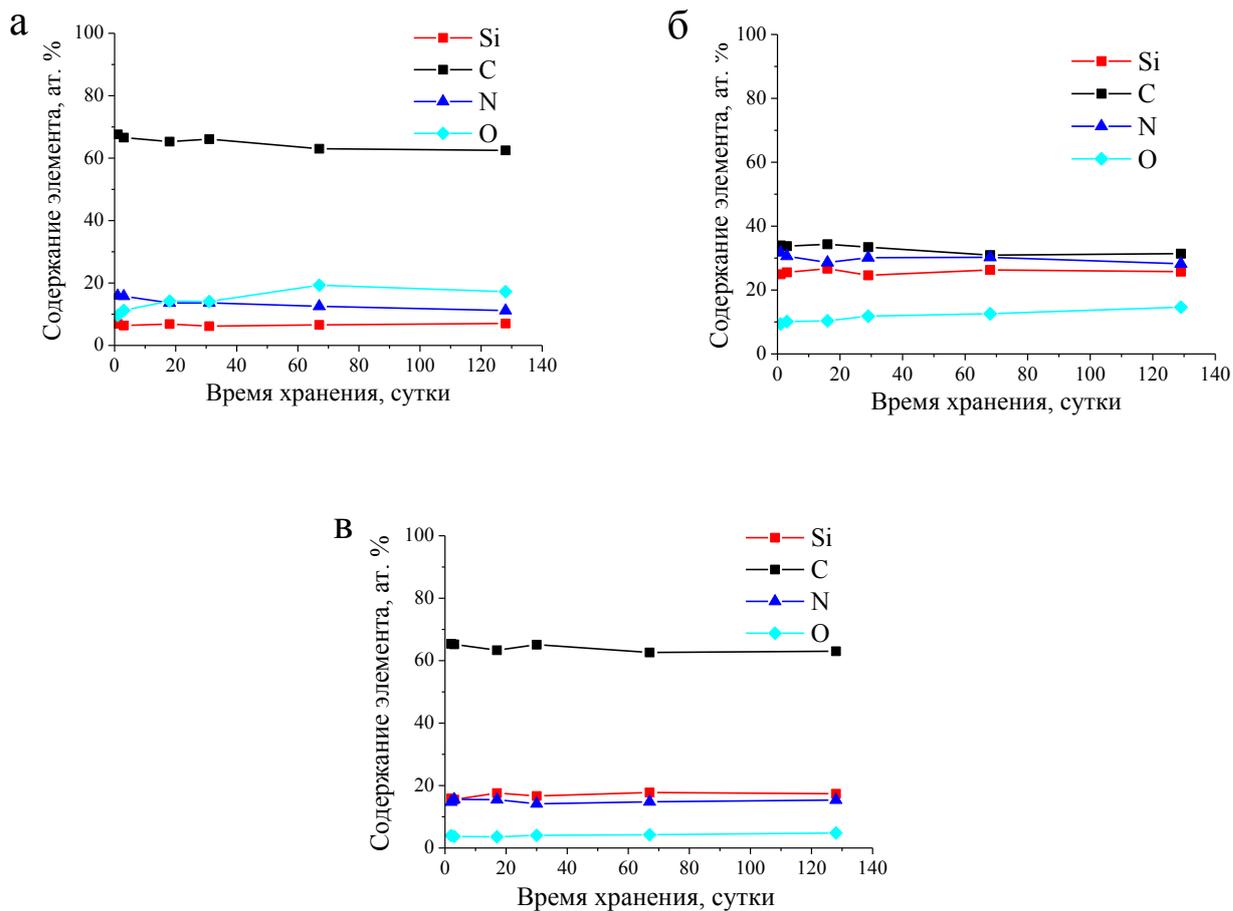


Рис. 70. Изменение элементного состава пленок SiC_xN_y, синтезированных из смеси БТМСЭА и He при разных температурах осаждения: 100 (а), 400 (б), 700°C (в) при хранении их на воздухе

Для выяснения, какая именно часть пленки, поверхность или весь объем, наибольшим образом подвержена изменениям под воздействием атмосферы воздуха, был изучен элементный состав пленок, синтезированных в одинаковых условиях, но имеющих разную толщину. Для проведения исследования была синтезирована серия образцов из смеси БТМСЭА и He при 700°C. В процессе осаждения были выдержаны одинаковыми все параметры процесса (температура синтеза, геометрия системы, мощность плазмы, соотношение потоков газов и общее давление в системе), а для получения пленок различной толщины изменяли лишь время проведения процесса. Элементный состав полученных пленок представлен в табл. 15. При изменении толщины пленок от 60 нм до 1000 нм наблюдалось уменьшение содержания кислорода от 8 до 2 ат. %, что указывает на значительный вклад кислорода, содержащегося в приповерхностном слое, вероятно, образовавшегося в результате процесса окисления поверхности, в общее содержание кислорода во всем объеме пленки.

Элементный состав пленок SiC_xN_y , различной толщины, синтезированных из смеси БТМСЭА и гелия при температуре осаждения 700°C

Толщина, нм	Содержание элементов, ат. %			
	Si	C	N	O
60	12	65	14	8
1000	15	71	12	2

С целью подтверждения причин старения пленок вне зависимости от типа используемого предшественника, был проанализирован элементный состав пленок, полученных также из БТМСФА и ТМФС. Результаты исследования приведены в табл. 16. Из таблицы следует, что при хранении образцов в течение 2 лет состав пленок меняется, содержание кислорода в низкотемпературных пленках, осажденных из любых газовых смесей, в разы превышает его содержание в высокотемпературных образцах.

Элементный состав пленок, осажденных из различных исходных газовых смесей при температурах 100 и 700°C, измеренный непосредственно после синтеза и через 2 года

Исходная смесь	Т _{осажд.} , °C	Элементный состав свежеприготовленной 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 пленок, полученных из ТМФС, также были проведены некоторые дополнительные эксперименты. Был приготовлен специальный образец из смеси ТМФС

и аммиака, представляющий собой фольгу поперечного среза структуры Pt/SiCN/Si (100). По всей длине среза, начиная от поверхности пленки до подложки, был измерен элементный состав методом EDX. Анализ содержания элементов проводили на свежеприготовленном срезе. Схема проведения эксперимента и полученные результаты элементного содержания представлены на рис. 71а и 71б, соответственно. Можно выделить 3 области изменения элементного состава. В приповерхностной области присутствуют платина и углерод, которые были использованы для фиксирования пленки. Вторая область – объем пленки SiC_xN_y – имеет составом, практически не изменяющимся по толщине, наблюдаемое изменение элементного состава было ниже погрешности измерения данного прибора. Последняя область является кремниевой подложкой. Можно отметить отсутствие промежуточного слоя оксида кремния, что говорит о высоком качестве границы раздела подложка/пленка, полученном в результате предварительной обработки подложки.

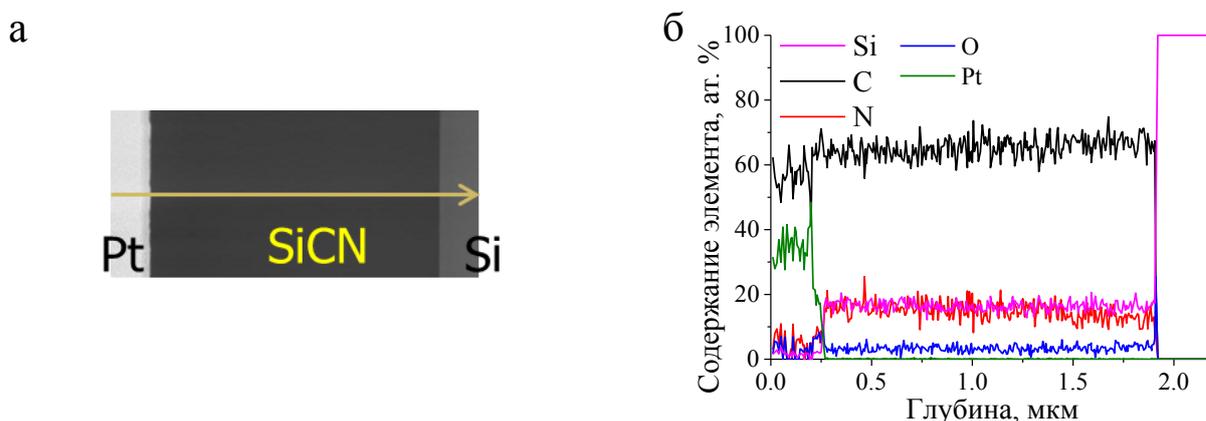


Рис. 71. Схема проведения измерения элементного состава по длине фольги поперечного среза пленки SiC_xN_y , синтезированной из смеси ТМФС и гелия при температуре осаждения 700°C (а), и результаты этого измерения (б)

Как показано выше, наибольшему изменению состава при хранении на воздухе подвержены «органические» пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, синтезированные при температурах $100\text{--}300^\circ\text{C}$. Нами дополнительно было изучено изменение одного из функциональных свойств пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ при хранении на воздухе. Для исследования был выбран образец, полученный при температуре осаждения 100°C из смеси БТМСЭА и He ($d = 200\text{ нм}$), изучено изменение коэффициента пропускания пленки во времени. Наблюдение проводили в течение 119 суток. Результаты исследования приведены на рис. 72. Стоит отметить, что коэффициент пропускания пленки менялся незначительно в пределах ошибки прибора, что еще раз подтверждает предположение о преимущественном

окислении приповерхностного слоя, гораздо более тонкого по сравнению с основным объемом пленки, определяющим ее функциональные свойства.

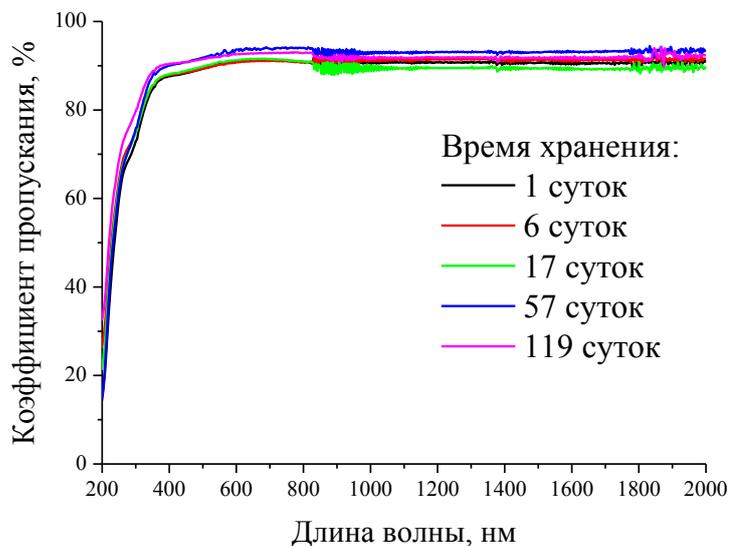


Рис. 72. Изменение коэффициента пропускания пленки SiC_xN_y:H, синтезированной из смеси БТМСЭА и гелия при температурах осаждения: 100°C при хранении на воздухе

Таким образом, пленки SiC_xN_y:H, как и любые другие пленочные материалы, подвергаются некоторому изменению состава при хранении в атмосфере воздуха. Показано, что это изменение состава затрагивает, в первую очередь, приповерхностный слой пленки. Использование же достаточно толстых покрытий позволяет добиться стабильности состава и свойств пленок. В случае низкотемпературных полимероподобных пленок SiC_xN_y:H применение, например, в микроэлектронике подразумевает использование их в качестве одного из внутренних слоев структуры, изолированного от взаимодействия с воздухом другими слоями.

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

Пористость является важной характеристикой пленок, применяющихся в микроэлектронике. Так, материал, обладающий высокой пористостью, перспективен для применения в качестве так называемых «*low k* диэлектриков», поскольку благодаря присутствию пор, обладает низким значением диэлектрической проницаемости [288]. Другим интересным направлением использования материалов с низким ϵ являются барьерные слои между слоем медной металлизации и пористым *low k* диэлектриком, предотвращающие диффузию меди через слой диэлектрика к кремниевой подложке с образованием силицида кремния [289-290].

Для измерения пористости пленок нами были выбраны образцы, продемонстрировавшие низкое значение диэлектрической проницаемости, а именно, синтезированные при температурах 100 и 400°C из смесей БТМСФА + He и ТМФС + He. Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [280].

Измерение пористости пленок проводили методом спектроскопической эллипсометрии. По измеренным углам ψ и δ с использованием оптической модели (однослойная изотропная однородная прозрачная пленка на гладкой поверхности подложки) были рассчитаны оптические параметры образца – толщина и спектральная зависимость показателя преломления прозрачного слоя. Для определения пористой структуры слоя были проведены адсорбционные измерения: контролировали изменение количества адсорбата, находящегося в образце, в зависимости от парциального давления адсорбата над поверхностью образца. Количество адсорбата определялось по приросту поляризуемости тонкого слоя, а поляризуемость определялась по изменению показателя преломления во время адсорбции [291].

На рис. 73 приведены изотермы адсорбции и десорбции изопропилового спирта (ИПС) на четырех исследованных образцах.

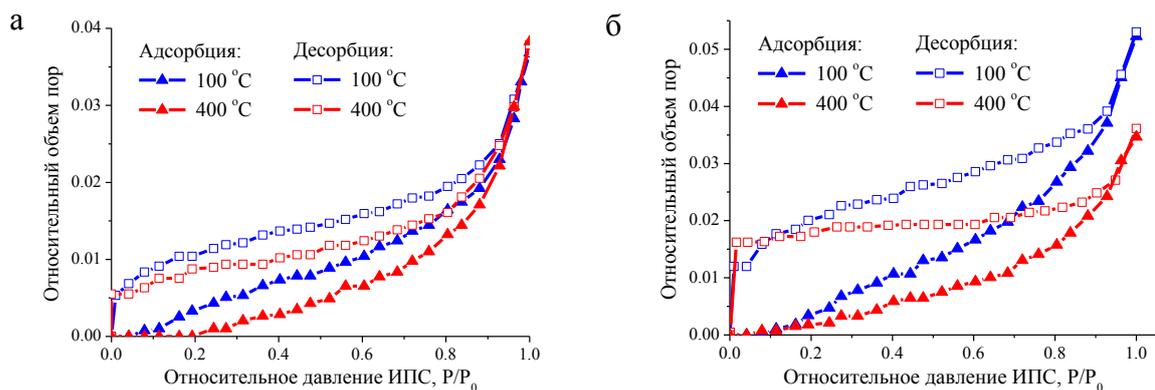


Рис. 73. Изотермы адсорбции и десорбции изопропилового спирта (ИПС) на образцах $\text{SiC}_x\text{:H}$ ($\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$)/Si, синтезированных при $T_{\text{осажд.}} = 100, 400^\circ\text{C}$ из смесей БТМСФА + He (а) и ТМФС + He (б)

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 было проверено путем измерения кинетических кривых адсорбции.

Для проверки предположения о кинетической природе гистерезиса изотерм адсорбции-десорбции было проведено исследование изменения толщины слоя ИПС при скачкообразном изменении его парциального давления. Для контроля такое же исследование было проведено на поверхности чистого и окисленного кремния. На рис. 74 приведены изменения рассчитанной толщины слоя ИПС на контрольных образцах Si(100), SiO_x и исследуемых образцах $\text{SiC}_x\text{:H}$ ($\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$) / Si(100). Измерения проводились следующим образом – сначала образец выдерживался в потоке чистого газа гелия 20 – 30 минут до полной стабилизации показаний эллипсометра. Запись начиналась при относительном давлении адсорбата $P=0$: через 20 – 30 секунд после начала записи давление менялось на $P=0,5$, затем через 20 секунд менялось на $P=0,95$; через 20 секунд снова на $P=0,5$, еще через 20 сек на $P=0$, затем через 20 секунд на $P=0,95$ и через 50 секунд снова на $P=0$.

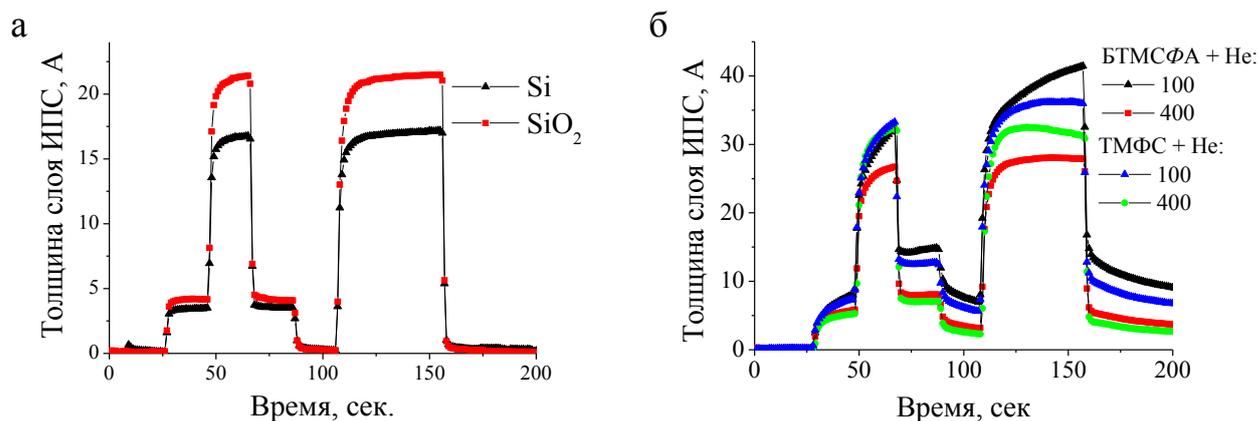


Рис. 74. Изменения толщины слоя ИПС в зависимости от времени при скачкообразном изменении парциального давления ИПС: на чистом (Si) и окисленном (SiO_x) кремнии (а), на образцах SiC_x:H (SiC_xN_y:H) / Si (100) (б)

Как видно из рис. 74, на гладкой плотной поверхности кремния, как и на слое оксида кремния, адсорбируется заметное количество ИПС. Адсорбция и десорбция на таких поверхностях происходят практически без задержки и без гистерезиса. Совсем другая картина наблюдается при адсорбции на образцах SiC_x:H (SiC_xN_y:H) / Si (100). После каждого изменения давления сначала происходит резкий скачок эквивалентной расчетной толщины слоя ИПС, за которым следует гораздо более медленное изменение этой толщины. Поскольку на плоской плотной поверхности кремния адсорбируется примерно такой же слой ИПС, можно считать, что и на исследуемых образцах резкое изменение толщины слоя ИПС связано с адсорбцией на поверхности, а не в порах или на рельефной поверхности.

Медленное изменение толщины ИПС на образцах SiC_x:H (SiC_xN_y:H) / Si (100) связано с особенностями пористой структуры слоев. Медленное заполнение и опустошение пор говорит о том, что поры заполняются и опустошаются через узкие каналы, через которые с трудом проходят молекулы ИПС, т.е. менее 5 Å. Общий объем пор, уточненный в приведенном исследовании, составляет: для пленок, осажденных из смеси БТМСФА + He - ~3 % при T_{осажд.} = 100°C и ~2 % при T_{осажд.} = 400°C; для пленок, полученных из смеси ТМФС + He - ~1,5 % при T_{осажд.} = 100°C и ~1 % при T_{осажд.} = 400°C.

3.6. Перспективы применения пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, полученных из БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС

В данной работе были исследованы следующие основные три группы функциональных характеристик пленок $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$: оптические (показатель преломления, коэффициент пропускания, ширина запрещенной зоны), механические (твердость), диэлектрические (коэффициент диэлектрической проницаемости). Следует подчеркнуть, что основное внимание было уделено изучению оптических свойств, диэлектрические свойства изучались только для низкотемпературных пленок. В табл. 17 приведены результаты по исследованию функциональных свойств изученных пленок.

Т а б л и ц а 17

Зависимость функциональных свойств пленок от условий их синтеза

Исходное вещество	Доп. газ	$T_{\text{осаж.}}$ °С	n	E_g , эВ	Коэффициент пропускания, % (на длине волны 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	3,9-5,1	88-93	-	>6
БТМСЭА	NH_3	500-700	1,80-2,0	1,89-3,6	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	-	3,7-5,39
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	-

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

Отметим следующие общие тенденции изменения функциональных свойств.

Коэффициент пропускания пленок, в основном, определяется температурой синтеза пленок. При температурах осаждения, превышающих 500°С, 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 некая зависимость от строения исходной молекулы. Наибольшей прозрачностью обладали пленки, синтезированные из дисилазановых предшественников. Использование БТМСЭА даже позволило получить просветляющие пленки, так, что коэффициент пропускания системы $\text{SiC}_x\text{N}_y / \text{SiO}_2$ превышает коэффициент пропускания кварцевой подложки (~92 %).

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок SiCN уменьшалась с ростом температуры осаждения. 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 были получены при введении аммиака в состав исходной газовой смеси. При существенном разбавлении исходной смеси аммиаком наблюдалось изменение природы осаждаемых пленок на близкую к Si_3N_4 , имеющему значение ШЗЗ ~5 эВ. Стоит отметить, что влияние дизайна предшественника здесь проявляется так же, как и в случае коэффициента пропускания, что и следовало ожидать. Таким образом, использование дисилазановых предшественников позволяет получать пленки с более высоким значением ШЗЗ.

На значение коэффициента диэлектрической проницаемости пленок существенное влияние оказывает дизайн молекулы соединения-предшественника. 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 [228], способствует снижению значения ϵ . Введение аммиака в состав исходной газовой смеси во всех случаях приводит к росту диэлектрической проницаемости, что объясняется увеличением содержания азота в пленках (Si_3N_4 обладает $\epsilon = 6-7$).

Твердость пленок определяется содержанием в них углерода в состоянии кластроа разупорядоченного углерода. Как было показано выше, использование любого предшественника в смеси с гелием приводит к формированию неупорядоченного углерода в составе пленок, а его количество, вероятно, зависит от количества углерода в составе молекулы-предшественника. Введение аммиака в состав исходной газовой смеси позволяет уменьшить содержание углерода в пленках, что в свою очередь, приводит к проявлению пленками более высокой твердости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. По принципу наличия связей типа Si-C и Si-N выбраны три новых 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 $\text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ в координатах Т-Р. 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 плазмостимулируемые 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 $\text{Si}_{0,05-0,2}\text{C}_{0,6-0,8}\text{N}_{0,1-0,2}:\text{H}$ и $\text{Si}_{0,05-0,1}\text{C}_{0,9-0,95}:\text{H}$, 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 $\text{Si}_{0,05-0,1}\text{C}_{0,9-0,95}\text{H}$ ($\text{Si}_{0,05-0,2}\text{C}_{0,6-0,8}\text{N}_{0,1-0,2}\text{H}$), 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 ИК- и видимой областях спектра и проявляют твердость, равную 22 ГПа, что делает их перспективными для использования в оптическом приборостроении.

6. Изучена стабильность низко- и высокотемпературных пленок Si–C–N–H при хранении на воздухе в течение 6 месяцев. Установлено, что процессы окисления идут с большей скоростью в низкотемпературных полимероподобных пленках, изменяя состав и строение лишь приповерхностных слоев. Для толстых пленок (до 1 мкм) приповерхностные изменения не вызывают изменений функциональных свойств.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.х.н. М.Л. Косиновой.

Отдельное спасибо за ценные советы и помощь в работе акад. Ф.А. Кузнецову, д.х.н. И.Г. Васильевой, к.х.н. Л.Д. Никулиной, к.х.н. Ю.М. Румянцеву, д.х.н. Т.П. Смирновой и к.х.н. Н.И. Файнер.

Автор благодарит коллег:

За синтез кремнийорганических соединений – к.х.н. А.В. Лиса, д.х.н. В.И. Рахлина, к.х.н. И.П. Цырендоржиеву.

За проведение экспериментов по характеристике исходных веществ и пленок, а также за помощь в интерпретации полученных результатов – Н.И. Алферову, д.т.н. Б.М. Аюпова, к.ф.-м.н. В.Г. Кеслера, В.Н. Кичая, С.И. Кожемяченко, к.х.н. В.И. Косякова, к.х.н. Е.А. Максимовского, д.ф.-м.н. А.В. Панина, к.х.н. П.Е. Плюснина, П.Ю. Смирнова, В.С. Суляеву, к.х.н. С.В. Сысоева, к.ф.-м.н. В.Р. Шаяпова, к.ф.-м.н. Л.А. Шелудякову, И.В. Юшину, ЦКП ИНХ СО РАН и ЦКП Сколково, а также Prof. W. Ensinger, Dr. S. Flege, Dr. P. Hoffmann (TU Darmstadt, Germany).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heyner, R., Marx, G. High power deposition and analytics of amorphous silicon carbide films // *Thin Solid Films*. -1995. – V. 258. – P. 14-20.
2. He, Z., Carter, G., Colligon, J.S. Ion-Assisted Deposition of C-N and Si-C-N Films // *Thin Solid Films*. – 1996. -V. 283. – P. 90-96.
3. Kim, M.T., Lee, J. Characterization of amorphous SiC:H films deposited from hexamethyldisilazane // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 303. – P. 173-179.
4. Scharf, T.W., Deng, H., Barnard, J.A. Mechanical and fracture toughness studies of amorphous SiC-N hard coatings using nanoindentation // *J. Vac. Sci. Technol., A*. – 1997. – V. 15. – P. 963-967.
5. Marx, G., Korner, K.U., Hager, P. Hard amorphous silicon carbonitride coatings produced by plasma enhanced chemical vapour deposition // *Steel Res.* – 2001. – V. 72. – P. 518-521.
6. Berlind, T., Hellgren, N., Johansson, M.P., Hultman, L. Microstructure, mechanical properties, and wetting behavior of Si-C-N thin films grown by reactive magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* – 2001. – V. 141. – P. 145-155.
7. Vlcek, J., Kormunda, M., Cizek, J., Perina, V., Zemek, J. Influence of nitrogen-argon gas mixtures on reactive magnetron sputtering of hard Si-C-N films // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – V. 160. – P. 74-81.
8. Kuo, D.H., Yang, D.G. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon carbonitride using hexamethyldisilazane and nitrogen // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 374. – P. 92-97.
9. Moura, C., Cunha, L., Orfao, H., Pischow, K., De Rijk, J., Rybinski, M., Mrzyk, D. Effect of nitrogen gas flow on amorphous Si-C-N films produced by PVD techniques // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. - V. 174-175. – P. 324-330.
10. Peng, X., Hu, X., Wang, W., Song, L. Mechanical Properties of Silicon Carbonitride Thin Films // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 42. – P. 620-622.
11. 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.
12. Sarangi, D., Sanjines, R., Karimi, A. Effect of silicon doping on the mechanical and optical properties of carbon nitride thin films // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 447-448. - P. 217-222.

13. Afanasyev-Charkin, I.V., Nastasi, M. Hard Si–N–C coatings produced by pulsed glow discharge deposition // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – V. 186. – P. 108-111.
14. Sundram, K.B., Alizadeh, Z., Todi, R.M., Desai, V.H. Investigations on hardness of rf sputter deposited SiCN thin films // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2004. – V. 368. – P. 103-108.
15. Wrobel, A.M., Blaszczyk-Lezak, I., Walkiewicz-Pietrzykowska, A., Bielinski D.M., Aoki T., Hatanaka Y. Silicon Carbonitride Films by Remote Hydrogen-Nitrogen Plasma CVD from a Tetramethyldisilazane Source // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151. –P. C723-C730.
16. Boughaba, S., Sproule, G.I., McCaffrey, J.P., Islam, M., Graham, M.J. Synthesis of amorphous silicon carbonitride films by pulsed laser deposition // *Thin Solid Films.* – 2002. – V. 402. – P. 99-110.
17. Chen, L.C., Chen, K.H., Wei, S.L., Kichambare, P.D., Wu, J.J., Lu, T.R., Kuo, C.T. Crystalline SiCN: a hard material rivals to cubic BN // *Thin Solid Films.* – 1999. – V. 355-356. – P. 112-116.
18. Riedel, R., Kienzle, A., Dressler, W., Ruwisch, L., Bill, J., Aldinger, F. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000°C // *Nature.* – 1996. – V. 382. – P. 796–798.
19. Смирнова, Т.П., Бадалян, А.М., Борисов, В.О., Каичев, В.В., Бахтурова, Л.Ф., Кичай, В.Н., Рахлин, В.И., Шаинян, Б.А. Плазмохимический синтез и свойства пленок карбонитрида кремния // *Неорг. Матер.* - 2005. - Т. 41. - С. 808-815.
20. Fainer, N., Rummyantsev, Y., Kosinova, M., Maximovski, E., Kesler, V., Kirienko, V., Kuznetsov, F. Low-k dielectrics on base of silicon carbon nitride films // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – V. 201. – P. 9269-9274.
21. Mallikarjunan, A., Johnson, A.D., Matz, L., Vrtis, R.N., Derecskei-Kovacs, A., Jiang, X., Xiao, M. Silicon precursor development for advanced dielectric barriers for VLSI technology // *Microelectron. Eng.* – 2012. – V. 92. – P. 83–85.
22. King, S.W., Gradner, J.A. Intrinsic stress fracture energy measurements for PECVD thin films in the $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{:H}$ system // *Microelectron. Reliab.* – 2009. – V. 49. – P. 721-726.
23. Fainer, N.I., Kosinova, M.L., Rummyantsev, Yu.M., Maximovskii, E.A., Kuznetsov, F.A. Thin silicon carbonitride films are perspective low-k materials // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – V. 69. – P. 661-668.
24. 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.

25. Zhang, D.H., Gao, Y., Wei, J., Mo, Z.Q. Influence of silane partial pressure on the properties of amorphous SiCN films prepared by ECR-CVD // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 377–378. – P. 607-610.
26. Yasui, K., Nasu, M., Komaki, K., Kaneda, S. Chemical Vapor Deposition of Low Hydrogen Content Silicon Nitride Films Using Microwave-Excited Hydrogen Radicals // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 29. – P. 918-922.
27. Chen, C.W., Huang, C.C., Lin, Y.Y., Chen, L.C., Chen, K.H., Su, W.F. Optical properties and photoconductivity of amorphous silicon carbon nitride thin film and its application for UV detection // *Diamond Relat. Mater.* – 2005. – V. 14. – P. 1010-1013.
28. Vassallo, E, Cremona, A, Ghezzi, F, Dellera, F, Laguardia, L, Ambrosone, G, Coscia, U. Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – P. 7993-8000.
29. Bulou, S., Le Brizoual, L., Miska, P., de Poucques, L., Hugon, R., Belmahi, M., Bougdira, J. Structural and optical properties of a-SiCN thin film synthesised in a microwave plasma at constant temperature and different flow of CH₄ added to HMDSN/N₂/Ar mixture // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. - V. 205. – P. S214-S217.
30. 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 H₂/N₂/Ar/hexamethyldisilazane microwave plasma // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – V. 208. – P. 46–50.
31. Huran, J., Zat'ko, B., Boháček, P., Shvetsov, V.N., Kobzev, A.P. Study of wide band gap nanocrystalline silicon carbide films for radiation imaging detectors // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*. – 2011. – V. 633. – P. S75-S77.
32. Kafrouni, W., Rouessac, V., Julbe, A., Durand, J. Synthesis of PECVD a-SiC_xN_y:H membranes as molecular sieves for small gas separation // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 329. – P. 130-137.
33. Du, X.W., Fu, Y., Sun, J., Yao, P. The effect of annealing atmosphere on photoluminescent properties of SiCN films // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – V. 201. – P. 5404-5407.
34. Du, X.-W., Fu, Y., Sun, J., Yao, P., Cui, L. Intensive light emission from SiCN films by reactive RF magnetron sputtering // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – V. 103. – P. 456-460.
35. Chen, Z., Zhou, J., Song, X., Xu, X., Liu, Y., Song, J., Ma, Z., Xie, E. The effect of annealing temperatures on morphologies and photoluminescence properties of terbium-doped SiCN films // *Opt. Mater.* - 2010. – V. 32. – P. 1077-1084.

36. Ma, Z., Zhou, J., Chen, Z., Xie, E. Luminescence properties of terbium-doped SiCN thin films by rf magnetron reactive sputtering // *Diamond Relat. Mater.* – 2011. – V. 20. – P. 475-479.
37. Liu, Y., Zhang, X., Chen, C., Zhang, G., Xu, P., Chen, D., Dong, L. The photoluminescence of SiCN thin films prepared by C⁺ implantation into α -SiN_x:H // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 518. – P. 4363-4366.
38. San Vicente, G., Bayón, R., Germán, N., Morales, A. Surface modification of porous antireflective coatings for solar glass covers // *Sol. Energy.* – 2011. – V. 85. – P. 676–680.
39. Kleps, I., Angelescu, A. LPCVD amorphous silicon carbide films, properties and microelectronics applications // *J. Phys. IV.* – 1999. - V.8. – P. 1115–1122.
40. Kleps, I., Angelescu, A. Correlations between properties and applications of the CVD amorphous silicon carbide films // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – V. 184. – P. 107–112.
41. Liu, A.Y., Cohen, M.L. Prediction of new low compressibility solids // *Science.* – 1989. - V. 245. – P. 841-842.
42. Badzian, A., Badzian, T. Recent developments in hard materials // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1997. – V. 15. – P. 3-12.
43. Chen, L.C., Yang, C.Y., Bhusari, D.M., Chen, K.H., Lin, M.C., Lin, J.C., Chuang T.J.. Formation of crystalline silicon carbon nitride films by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Diamond Relat Mater.* – 1996. – V. 5. – P. 514-518.
44. Bhusari, D.M., Chen, C.K., Chuang, T.J., Chen, L.C., Lin, M.C. Composition of SiCN crystals consisting of a predominantly carbon-nitride network // *J. Mater. Res.* – 1997. – V. 12. – P. 322-325.
45. Kouakou, P., Belmahi, M., Brien, V., Hody, V., Migeon, H.N., Bougdira, J. Role of silicon on the growth mechanisms of CN_x and SiCN thin films by N₂/CH₄ microwave plasma assisted chemical vapour deposition // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – V. 203. – P. 277-283.
46. Kouakou, P., Brien, V., Assouar, B., Hody, V., Belmahi, M., Migeon, H.N., Bougdira, J. Preliminary Synthesis of Carbon Nitride Thin Films by N₂/CH₄ Microwave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition: Characterisation of the Discharge and the Obtained Films // *Plasma Process. Polym.* - 2007. – V. 4. – P. S210-S214.
47. Muhl, S., Mahmood, A. Preparation of CNSi_x using a RF hollow cathode // *Diamond Relat. Mater.* – 2000. – V. 9. – P. 530-533.
48. Villars, P., Prince, A. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. AMS International, Materials Park, 1995. P. 7147.

49. Peng, Y., Zhou, J., Zhao, B., Tan, X., Zhang, Z. Structural and optical properties of the SiCN thin films prepared by reactive magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – V. 257. – P. 4010-4013.
50. Wu, J.J., Chen, K.H., Wen, C.Y., Chen, L.C., Wang, J.K., Yu, Y.C., Wang, C.W., Lin, E.K. Effect of H₂ addition on SiCN film growth in an electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition reactor // *J. Mater.Chem.* - 2000. – V. 10. – P. 783-787.
51. Soto, G., Samano, E.C., Machorro, R., Cota, L. Growth of SiC and SiC_xN_y films by pulsed laser ablation of SiC in Ar and N₂ environments // *J. Vac. Sci. Technol., A.* - 1998. - V. 16. - P. 1311-1315.
52. Thäringen, T., Lorenz, M., Koivusaari, K.J., Streubel, P., Hesse, R., Szargan, R. Adjusting chemical bonding of hard amorphous CSi_xN_y thin films by N*-plasma-assisted pulsed laser deposition // *Appl. Phys., A.* - 1999. - V. 69. - P. S899-S903.
53. Peng, Y., Zhou, J., Zhang, Z., Zhao, B., Tan, X. Influence of radiofrequency power on compositional, structural and optical properties of amorphous silicon carbonitride films // *Appl. Surf. Sci.* - 2010. - V. 256. - P. 2189–2192.
54. Peng, Y., Zhou, J., Zhao, B., Tan, X., Zhang, Z. Effect of annealing temperature and composition on photoluminescence properties of magnetron sputtered SiCN films // *Thin Solid Films.* - 2011. - V. 519. - P.2083-2086,
55. Sundaram, K.B., Alizadeh, J. Deposition and optical studies of silicon carbide nitride thin films // *Thin Solid Films.* - 2000. - V. 370. - P. 151-154.
56. Zhou, F., Yue, B., Wang, X., Wu, X., Zhuge, L. Surface roughness, mechanical properties and bonding structure of silicon carbon nitride films grown by dual ion beam sputtering // *J. Alloys Compd.* – 2010. -V. 492. – P. 269-276.
57. Hoche, H., Pusch, C., Riedel, R., Fasel, C., Klein, A. Properties of SiCN coatings for high temperature applications – Comparison of RF-, DC- and HPPMS-sputtering // *Surf. Coat. Technol.* - 2010. - V. 205. - P. S21-S27.
58. Pusch, C., Hoche, H., Berger, C., Riedel, R., Ionescu, E., Klein, A. Influence of the PVD sputtering method on structural characteristics of SiCN-coatings — Comparison of RF, DC and HiPIMS sputtering and target configurations // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. - V. 205. – P. S119-S123.
59. Li, W.L., Yang, J.L., Zhao, Y., Fei, W.D. Effect of assistant RF plasma on structure and properties of SiCN thin films prepared by RF magnetron sputtering of SiC target // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 482. – P. 317–319.

60. Mishra, S. Nano and Nanocomposite Superhard Coatings of Silicon Carbonitride and Titanium Diboride by Magnetron Sputtering // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2009. – V. 6. – P. 345-354.
61. Li, W.L., Zhang, Z.G., Yang, J.L., Fei, W.D. Effect of electron beam irradiation on structure and properties of SiCN thin films prepared by plasma assisted radio frequency magnetron sputtering // *Vacuum.* -2011. – V. 86. – P. 457-460.
62. 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.
63. Hüger, E., Gao, D., Markwitz, A., Geckle, U., Bruns, M., Schmidt, H. Room temperature oxidation of magnetron sputtered Si–C–N films // *Appl. Surf. Sci.* -2012. – V. 258. – P. 2944-2947.
64. Cao, Z.X. Plasma enhanced deposition of silicon carbonitride thin films and property characterization // *Diamond Relat. Mater.* – 2002. – V. 11. – P. 16-21.
65. Cao, Z.X. Nanocrystalline silicon carbonitride thin films prepared by plasma beam-assisted deposition // *Thin Solid Films.* – 2001. – V. 401. – P. 94-101.
66. Gao, Y., Wei, J., Zhang, D.H., Mo, Z.Q., Hing, P., Shi, X. Effects of nitrogen fraction on the structure of amorphous silicon–carbon–nitrogen alloys // *Thin Solid Films.* - 2000. - V. 377-378. – P. 562-566.
67. Mishra, S.K., Bhattacharyya, A.S. Effect of substrate temperature on the adhesion properties of magnetron sputtered nano-composite Si–C–N hard thin films // *Materials Letters.* - 2008. - V. 62. - P. 398-402.
68. Nakao, A., Iwaki, M., Sakairi, H., Terasima, K. XPS characterization of nitrogen implanted silicon carbide // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B.* – 1992. – V. 65. – P. 352-356.
69. Suvorova, A.A., Rubanov, S., Suvorov, A.V. Structural and compositional complexity of nitrogen implantation in silicon carbide // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B.* – 2012. – V. 272. – P. 462-465.
70. Suvorov, A.V., Suvorova, A.A., Synthesis of buried silicon nitride layer in SiC by nitrogen implantation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B.* – 2007. – V. 257. – P. 217-221.
71. Suvorova, A.A., Nunney, T., Suvorov, A.V. Fabrication of Si–C–N compounds in silicon carbide by ion implantation // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B.* – 2009. – V. 267. – P. 1294-1298.
72. McHargue, C.J., Williams, J.M. Ion implantation effects in silicon carbide // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B.* – 1993. – V. 80-81. – P. 889-894.

73. Miyagawa, S., Baba, K., Ikeyama, M., Saitoh, K., Nakao, S., Miyagawa, Y. Compositional changes of silicon carbide induced by nitrogen implantation // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B. – 1997. – V. 127-128. – P. 651-654.
74. Jia-Rong, L., Wang, D.Z., Huang, N.K. Study in Hydrogen Ion Irradiation of N⁺-Ion-Implanted SiC-C Films // J. Kor. Phys. Soc. – 2005. – V. 46. – P. S11-S16.
75. Deng, Z.-W., Souda, R. Mater. XPS studies on silicon carbonitride films prepared by sequential implantation of nitrogen and carbon into silicon // Diamond Relat. – 2002. - V. 11. – P. 1676-1682.
76. Swatowska, B., Srapinski, T. Optical and structural characterization of silicon-carbon-nitride thin films for optoelectronics // Phys. Status Solidi C. – 2010. – V. 7. – P. 758-761.
77. 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 Process. Polym. – 2007. – V. 4. – P. 173-179.
78. Schutzenberger, P., Colson, A. // Compt. Rend. – 1881. – V. 92. – P. 1508-1511.
79. Weiss, L., Engelhardt, T. Über die Stickstoffverbindungen des Siliciums // Z. Anorg. Allgem. Chem.- 1910. – V. 65. – P. 38-104.
80. Jacobson, H.W. US Patent No 4,036,653 (12 July 1977).
81. Зацепин, Д.А., Курмаев, Э.З., Моewes, А., Чолах, С.О. Электронная структура аморфных пленок Si-C-N // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. -С. 1713-1717.
82. Chen, C.W., Huang, C.C., Lin, Y.Y., Chen, L.C., Chen, K.H. The affinity of Si–N and Si–C bonding in amorphous silicon carbon nitride (a-SiCN) thin film // Diamond Relat.Mater. – 2005. – V. 14. – P. 1126-1130.
83. Chen, L.C., Chen, K.H., Wei, S.L., Kichambare, P.D., Wu, J.J., Lu, T.R., Kuo, C.T. Crystalline SiCN: a hard material rivals to cubic BN // Thin Solid Films. – 1999. – V. 355-356. – P. 112-116.
84. Swain, B.P., Hwang, N.M. Study of structural and electronic environments of hydrogenated amorphous silicon carbonitride (a-SiCN:H) films deposited by hot wire chemical vapor deposition // Appl. Surf. Sci. – 2008. - V. 254. – P. 5319-5322.
85. Hirai, T., Goto, T. Preparation of amorphous Si₃N₄-C plate by chemical vapour deposition // J. Mater. Sci. – 1981. – V. 16. – P. 17-23.
86. Guruvenket, S., Andrie, S., Simon, M., Johnson, K.W., Sailer, R.A. Atmospheric Pressure Plasma CVD of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbonitride (a-SiCN:H) Films Using Triethylsilane and Nitrogen // Plasma Process. Polym. - 2011. - V. 8. – P. 1126-1136.

87. Bendeddouche, A., Berjoan, R., Beche, E., Merle-Mejean, T., Schamm, S., Serin, V., Taillades, G., Pradel, A., Hillel, R. Structural characterization of amorphous SiC_xN_y chemical vapor deposited coatings // *J. Appl. Phys.* – 1997. - V. 81. - P.6147-6154.
88. Ting, S.-F., Fang, Y.-K., Hsien, W.-T., Tsair, Y.-S., Chang, C.-N., Lin, C.-S., Hsieh, M.-C., Chiang, H.-C., & Ho, J.-J. Heteroepitaxial Silicon-Carbide Nitride Films with Different Carbon Sources on Silicon Substrates Prepared by Rapid-Thermal Chemical-Vapor Deposition // *J. Electron. Mater.* – 2002. – V. 31. – P. 1341-1346.
89. Awad, Y., El Khakani, M.A., Aktik, C., Mouine, J., Camiră, N., Lessard, M., Scarlete, M., Al-Abadleh, H.A., Smirani, R. Structural and mechanical properties of amorphous silicon carbonitride films prepared by vapor-transport chemical vapor deposition // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – V. 204. - P. 539-545.
90. Blaszczyk-Lezak, I., Wrobel, A.M., Kivitorma, M.P.M., Vayrynen, I.J., Tracz, A. Silicon carbonitride by remote microwave plasma CVD from organosilicon precursor: Growth mechanism and structure of resulting Si:C:N films // *Appl. Surf. Sci.* - 2007. - V. 253. - P. 7211-7218.
91. 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 // *J. Non-Cryst. Solids.* - 2006. - V. 352. - P. 1361-1366.
92. 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 // *Неорг. Матер.* - 2008. - Т. 44. - С. 1312-1318.
93. 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.
94. Schropp, R.E.I. Frontiers in HWCVD // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517. – P. 3415-3419.
95. Nakayamada, T., Matsuo, K., Hayashi, Y., Izumi, A., Kadotani, Y. Evaluation of corrosion resistance of SiCN films deposited by HWCVD using organic liquid materials. // *Thin Solid Films.* -2008. - V. 516. - P. 656-658.
96. Limmanee, A., Otsubo, M., Sugiara, Ts., Sato, T., Miyajima, Sh., Yamada, A., Konagai, M. Effect of thermal annealing on properties of a-SiCN:H films by hot wire chemical vapor deposition using hexamethyldisilazane // *Thin Solid Films.* - 2008. - V. 516. - P. 652-655.
97. Harada, T., Nakanishi, H., Ogata, T., Kadotani, Y., Izumi, A. Evaluation of corrosion resistance of SiCN-coated metals deposited on an NH₃-radical-treated substrate // *Thin Solid Films.* – 2011. – V. 519. – P. 4487–4490.

98. Choy, K.L. Chemical vapour deposition of coatings // *Prog. Mater. Sci.* – 2003. – V. 48. – P. 57-170.
99. Wróbel, A.M., Błaszczyk-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 // *J. Mater. Chem.* - 2003. – V. 13. – P. 731-737.
100. Wrobel, A.M., Blaszczyk-Lezak, I., Walkiewicz-Pietrzykowska, A. Silicon carbonitride thin-film coatings fabricated by remote hydrogen–nitrogen microwave plasma chemical vapor deposition from a single-source precursor: Growth process, structure, and properties of the coatings // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. - V. 105. – P. 122-129.
101. Guruvenket, S., Andrie, S., Simon, M., Johnson, K.W., Sailer, R.A. Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of a-SiCN:H Films: Role of Precursors on the Film Growth and Properties // *Appl. Mater. Interfaces.* - 2012. – V. 4. P. 5293-5299.
102. Wrobel, A.M., Blaszczyk-Lezak, I. Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD of Silicon Carbonitride Films From a Tetramethyldisilazane Source. Part 2: Compositional and Structural Dependencies of Film Properties // *Chem. Vapor. Deposition.* - 2007. – V. 13. – P. 601-608.
103. Bielinski, D.I., Wrobel, A.M. Mechanical and Tribological Properties of Thin Remote Microwave Plasma CVD a-Si:N:C Films from a Single-Source Precursor // *Tribology Lett.* – 2002. - V. 13. - P. 71-76.
104. Blaszczyk-Lezak, I., Wrobel, A.M., Bielinski, D.M. Remote nitrogen microwave plasma chemical vapor deposition from a tetramethyldisilazane precursor. 2. Properties of deposited silicon carbonitride films // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 497. – P. 35-41.
105. Shayapov, V. R.; Rumyantsev, Yu. M.; Dzyuba, A. A.; Ayupov, B. M.; Fainer, N. I. Mechanical stresses in silicon carbonitride films obtained by PECVD from hexamethyldisilazane // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 265. – P. 385-388.
106. Файнер, Н.И., Косяков, В.И., Румянцев, Ю.М., Максимовский, Е.А. Об образовании кристаллических фаз и наноструктуры слоев карбонитрида кремния, выращенных на подложках арсенида галлия // *Журн. Структ. Химии.* - 2012. - Т.53. - С. 814-820.
107. Файнер, Н.И., Косяков, В.И., Румянцев, Ю.М., Максимовский, Е.А., Прохорова, С.А., Гевко, П.Н. Состав и структура слоев карбонитрида кремния, выращенных на подложках Si(100)/(Fe, Ni, Co) // *Журн. Структ. Химии.* - 2012. - Т.53. - С. 821-829.

108. Bulou, S., Le Brizoual, L., Miska, P., de Poucques, L., Hugon, R., Belmahi, M., Bougdira, J. The influence of CH₄ addition on composition, structure and optical characteristics of SiCN thin films deposited in a CH₄/N₂/Ar/hexamethyldisilazane microwave plasma // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 520. – P. 245-250.
109. Wagner, N.J., Gerberich, W.W., Heberlein, J.V.R. Thermal plasma chemical vapor deposition of wear-resistant, hard Si–C–N coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. - V. 201. – P. 4168-4173.
110. Baake, O., Fainer, N.I., Hoffmann, P., Kosinova, M.L., Rumyantsev, Yu.M., Trunova, V.A., Klein, A., Ensinger, W., Pollakowski, B., Beckhoff, B., Ulm, G. Chemical characterization of SiC_xN_y nanolayers by FTIR-and Raman spectroscopy, XPS and TXRF-NEXAFS *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*. – 2009. – V. 603. – P. 174-177.
111. Fainer, N.I., Kosinova, M.L., Rumyantsev, Yu.M., Maximovskii, E.A., Kuznetsov, F.A. Thin silicon carbonitride films are perspective low-k materials // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2008. – V. 69. – P. 661-668.
112. 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 // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*. – 2000. – V. 448. – P. 294-298.
113. Kleps L., Caccavale F., Brusatin G., Angelescu A., Armelao L. LPCVD silicon carbide and silicon carbonitride films using liquid single precursors // *Vacuum*. – 1995. - V. 46. - PP. 979-981.
114. Baraton, M.-I., Chang, W., Kear, B.H. Surface Chemical Species Investigation by FT-IR Spectrometry and Surface Modification of a Nanosized SiCN Powder Synthesized via Chemical Vapor Condensation // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 16647-16652.
115. da Silva, M.L.P., Tan, I.H., Nascimento Filho, A.P., Galeazzo, E., Jesus, D.P. Use of plasma polymerized highly hydrophobic hexamethyldisilazane (HMDS) films for sensor development // *Sens. Actuators, B*. – 2003. – V. 91. – P. 362-369.
116. Hoffmann, P., Baake, O., Beckhoff, B., Ensinger, W., Fainer, N., Klein, A., Kosinova, M., Pollakowski, B., Trunova, V., Ulm, G., Weser, J. Chemical bonding in carbonitride nanolayers // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A*. – 2007. – V. 575. – P. 78–84.
117. Hoffmann, P.S., Fainer, N.I., Baake, O., Kosinova, M.L., Rumyantsev, Y.M., Trunova, V.A., Klein, A., Pollakowski, B., Beckhoff, B., Ensinger, W. Silicon carbonitride nanolayers — Synthesis and chemical characterization // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520. – P. 5906-5913.

118. Bae, Y.W., Du, H., Gallois, B. Structure and Chemistry of Silicon Nitride and SiliconCarbonitride Thin Films Deposited from Ethylsilazane in Ammonia or Hydrogen // *Chem. Mater.* - 1992. – V. 4. – P. 478-483.
119. Du, H., Gallois, B. Deposition of Silicon Carbonitride Films Using Methylsilazane // *Chem. Mater.* – 1989. - V. 1. – P. 569-571.
120. 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 Process. Polym.* – 2007. – V. 4. – P. S21–S26.
121. Di Mundo, R., Palumbo, F., Fracassi, F., d'Agostino, R. Methylaminosilane fed Inductively Coupled Plasmas for Silicon Nitride Deposition // *Plasma Process. Polym.* – 2008. – V. 5. – P. 770–777.
122. Aoki, T., Ogishima, T., Wróbel, A.M., Nakanishi, Y., Hatanaka, Y. Silicon nitride film growth by remote plasma CVD using Tris(dimethylamino)silane // *Vacuum.* – 1998. – V. 51. – P. 747-750.
123. Wrobel, A.M., Blaszczyk-Lezak, I., Uznanski, P., Glebocki, B. Silicon Carbonitride (SiCN) Films by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD from Tris(dimethylamino)silane as Novel Single-Source Precursor // *Chem. Vap. Deposition.* – 2010. – V. 16. – P. 211–215.
124. Wrobel, A.M., Blaszczyk-Lezak, I., Uznanski, P., Glebocki, B. Remote Hydrogen Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Amorphous Silicon Carbonitride (a-SiCN) Coatings Derived From Tris(dimethylamino)Silane // *Plasma Process. Polym.* – 2011. – V. 8. – P. 542-556.
125. 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 Process. Polym.* - 2009. – V. 6. – P. 506-511.
126. 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 Process. Polym.* – 2005. – V. 2. – P. 612–617.
127. 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 // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 257. – P. 1196-1203.
128. Blaszczyk-Lezak, I., Wrobel, A.M. Silicon carbonitride by remote microwave plasma CVD from organosilicon precursor: Physical and mechanical properties of deposited Si:C:N films // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 7404-7411.

129. Inagaki, I., Oh-Ishi, K. Preparation of amino group-containing polymers by plasma polymerization // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* – 1985. – V. 23. – P. 1445–1454.
130. Blaszczyk-Lezak, I., Wrobel, A. M., Kivitorma, M. P. M., Vayrynen, I. J. Silicon Carbonitride Films Produced by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD Using a (Dimethylamino)dimethylsilane Precursor // *Chem. Vap. Deposition.* – 2005. – V. 11. – P. 44–52.
131. Blaszczyk-Lezak, I., Wrobel, A.M., Kivitorma, M.P.M., Vayrynen, I.J., Aoki, T. Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of silicon carbonitride films from a (dimethylamino)dimethylsilane precursor: Characterization of the process, chemical structure, and surface morphology of the films // *Diamond Relat. Mater.* – 2006. – V. 15. – P. 1484–1491.
132. Blaszczyk-Lezak, I., Wrobel, A.M., Bielinski, D.M. Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of silicon carbonitride films from a (dimethylamino)dimethylsilane precursor: Compositional and structural dependencies of film properties // *Diamond Relat. Mater.* – 2006. – V. 15. – P. 1650–1658.
133. Смирнова, Т.П., Шаинян, Б.А., Борисов, В.О., Рахлин, В.И. Теоретическое и экспериментальное исследование влияния химического строения силильных производных несимметричного диметилгидразина на состав и структуру пленок карбонитрида кремния // *Неорг. Матер.* - 2007. – Т. 43. - С. 437-442.
134. 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.
135. 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-plasma-enhanced chemical vapour deposition using the single-source precursor bis(trimethylsilyl)carbodiimide // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2006. - V.26. – P. 1325-2335.
136. Lipani, Z., Catalano, M.R., Rossi, P., Paoli, P., Malandrino, G. A Novel Manganese(II) MOCVD Precursor: Synthesis, Characterization, and Mass Transport Properties of $Mn(hfa)_2 \cdot tmeda$ // *Chem. Vap. Deposition.* – 2013. – V. 19. – P. 22–28.
137. Tiitta, M., Niinisto, L. Volatile Metal β -Diketonates: ALE and CVD precursors for electroluminescent device thin films // *Chem. Vap. Deposition.* – 1997. – V. 3. – P. 167–182.
138. Parkhomenko, R.G., Turgambaeva, A.E., Morozova, N.B., Trubin, S.V., Krisyuk, V.V., Igumenov, I.K. New Liquid Precursors for the Metal-organic CVD of Gold Films *Chem. Vap. Deposition.* – 2013. – V. 19. – P. 38–44.

139. Miikkulainen, V., Suvanto, M., Pakkanen, T.A. Tis(tert-butylimido)-bis(dialkylamido) Complexes of Molybdenum as Atomic Layer Deposition (ALD) Precursors for Molybdenum Nitride: the Effect of the Alkyl Group // Chem. Vap. Deposition. – 2008. – V. 14. – P. 71–77.
140. Devi, A., Rogge, W., Wohlfart, A., Hipler, F., Becker, H.W., Fischer, R.A. A Study of Bisazido(dimethylamino-propyl)gallium as a Precursor for the OMVPE of Gallium Nitride Thin Films in a Cold-Wall Reactor System under Reduced Pressure // Chem. Vap. Deposition. – 2000. – V. 6. - P. 245-252.
141. Veith, M., Altherr, A., Wolfanger, H. Atomic Layer Deposition of Iron Oxide Thin Films and Nanotubes using Ferrocene and Oxygen as Precursors // Chem. Vap. Deposition. – 1999. – V. 5. – P. 87-90.
142. Bade, B.P., Garje, S.S., Niwate, Y.S., Afzaal, M., O'Brien, P. Tribenzyltin(IV)chloride Thiosemicarbazones: Novel Single Source Precursors for Growth of SnS Thin Films // Chem. Vap. Deposition. – 2008. – V. 14. – P. 292–295.
143. Zürcher, S., Morstein, M., Spencer, N.D., Lemberger, M., Bauer, A. New Single-Source Precursors for the MOCVD of High- κ Dielectric Zirconium Silicates to Replace SiO₂ in Semiconducting Devices // Chem. Vap. Deposition. – 2002. – V. 8. P. 171-177.
144. Файнер, Н.И., Голубенко, А.Н., Румянцев, Ю.М., Кеслер, В.Г., Актов, Б.М., Рахлин, В.И., Воронков, М.Г. Трис(диэтиламино)силан — новое вещество-предшественник для получения слоев карбонитрида кремния // Физ. и хим. стекла. - 2012. - Т. 38. - С. 22-38.
145. Рахлин, В.И., Цирендоржиева, И.П., Воронков, М.Г., Никулина, Л.Д., Сысоев, С.В., Косинова, М.Л. Характеризация некоторых триметил(органиламино)силанов — предшественников для получения пленок карбонитрида кремния // Физ. и хим. стекла. - 2010. - Т. 36. - С. 463-469.
146. Рахлин, В.И., Никулина, Л.Д., Сысоев, С.В., Чернявский, Л.И., Косинова, М.Л., Титов, А.А., Подгорбунская, Т.А., Воронков, М.Г. N-бромгексаметилдисилазан: исследование свойств и термодинамическое моделирование процессов осаждения тонкослойных структур из газовой фазы // Физ. и хим. стекла. - 2011. - Т. 37. - С. 82-88.
147. Сысоев, С.В., Никулина, Л.Д., Лис, А. В., Рахлин, В.И., Цирендоржиева, И.П., Косинова, М.Л., Воронков, М.Г. «Новые реагенты для получения пленок карбонитрида кремния», в Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – С. 142-156.

148. Huheey, pps A-21 to A-34, in *The Strength of Chemical Bonds*. Butterworths, London, 1958.
149. Darwent, B.B., *National Standard Reference Data Series*, National Bureau of Standards No 31, Washington, DC. 1970.
150. Benson, S.W. *Chemical calculations* // *J. Chem. Educ.* – 1965. – V. 72. – P. 502-518.
151. Shen, H., Wu, T., Pan, Y., Zhang, L., Cheng, B., Yue, Z. Structural and optical properties of nc-3C–SiC films synthesized by hot wire chemical vapor deposition from SiH₄–C₂H₂–H₂ mixture // *Thin Solid Films*. – 2012. - V. 522. – P.36-39.
152. Walsh, R. Bond dissociation energy values in silicon-containing compounds and some of their implications // *Acc. Chem. Res.* – 1981 – V. 14. – P. 246-252.
153. Allendorf, M., Melius, C.F. Theoretical-Study Of The Thermochemistry Of Molecules In The Si-C-H System // *J. Phys. Chem.* - 1992. – V. 96. – P. 428-437.
154. Walsh, R. "Bond dissociation energies in organosilicon compounds", in *Silicon, Germanium, Tin & Metal Alkoxides Diketonates and Carboxylates*, Gelest, Inc., 1998. – P. 92-99.
155. Кнунянц И.Л. *Химическая энциклопедия*. Т. 2. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990, 1334с.
156. Wrobel, A.M., Walkiewicz-Pietrzykowska, A., Blaszczyk-Lezak, I. Reactivity of organosilicon precursors in remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of silicon carbide and silicon carbonitride thin-film coatings // *Appl. Organometal. Chem.* - 2010. – V. 24. – P. 201–207.
157. 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.
158. Levy, R.A., Lin, X., Grow, J.M., Boeglin, H.J., Shalvoy, R. Low pressure chemical vapor deposition of silicon nitride using the environmentally friendly tris(dimethylamino)silane precursor // *J. Mater.Res.* – 1996. – V. 11. – P. 1483-1488.
159. Файнер, Н.И. От кремнийорганических соединений-предшественников – к многофункциональному карбонитриду кремния // *Журн. Общ. Химии*. - 2012. - Т. 82. - С. 47-56.
160. Badzian, A., Badzian, T., Roy, R., Drawl, W. Silicon carbonitride, a new hard material and its relation to the confusion about 'harder than diamond' C₃N₄ // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 354. – P. 148-153.

161. Badalyan, A.M., Bakhturova, L.F., Borisov, V.O. // On the mechanism of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition of films // High Energy Chemistry. - 2008. - V. 42. - P. 332-334
162. Xue, J, Yin, X., Liu, X., Zhang, L. Thermodynamic calculation for the chemical vapor deposition of silicon carbonitride // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – V. 34. – P. 3607-3618.
163. Xue, J., Yin, X., Ye, F., Zhang, L., Cheng, L. Thermodynamic Analysis on the Codeposition of SiC–Si₃N₄ Composite Ceramics by Chemical Vapor Deposition using SiCl₄–NH₃–CH₄–H₂–Ar Mixture Gases // J. Am. Ceram. Soc.- 2013. – V. 96. P. 979-986.
164. Liu, X., Zhang, L., Liun, Y., Ye, F., Yin, X. Thermodynamic calculations on the chemical vapor deposition of Si–C–N from the SiCl₄–NH₃–C₃H₆–H₂–Ar system // Ceram. Int. – 2013. – V. 39. – P. 3971-3977.
165. Сысоев, С.В., Титов, А.А., Чернявский, Л.И. «Термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы. Построение CVD-диаграмм» в Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. - С. 49-69.
166. Сысоев, С.В., Никулина, Л.Д., Косинова, М.Л., Рахлин, В.И., Цырендоржиева, И.П., Лис, А.В., Воронков, М.Г. Исследование свойств аminosиланов – исходных веществ для получения пленок фаз системы Si-C-N // Неорган. Матер. - 2011. - Т.47. - С. 1452-1457.
167. Рахлин, В.И., Никулина, Л.Д., Сысоев, С.В., Чернявский, Л.И., Косинова, М.Л., Титов, А.А., Подгорбунская, Т.А., Лис, А.В., Воронков, М.Г., N-бромгексаметилдисилазан: исследование свойств и термодинамическое моделирование процессов осаждения тонкослойных структур из газовой фазы // Физ. и хим. стекла. - 2011. - Т. 37. - С. 83-89.
168. Файнер, Н.И., Голубенко, А.Н., Румянцев, Ю.М., Максимовский, Е.А. Использование гексаметилциклотрисилазана для получения прозрачных пленок сложного состава // Физ. и хим. стекла. – 2009. – Т. 35. -С. 351-364.
169. Fainer, N.I., Kosinova, M.L., Rummyantsev, Y.M., Kuznetsov, F.A. RPECVD thin silicon carbonitride films using hexamethyldisilazane // J. Phys. IV. 1999. – V. 9. - P. 769-775.
170. Аюпов, Б.М. Румянцев, Ю.М., Шаяпов, В.Р. Особенности определения толщины диэлектрических пленок, полученных в поисковых экспериментах // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. - С. 100-105.

171. Kontarova, S., Perina, V., Cech, V. Plasma polymer multilayers of organosilicones and their optical properties controlled by RF power // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. - V. 205. – P. S451-S454.
172. Rouessac, V., van der Lee, A., Bosc, F., Durand, J., Ayrat, A. Three characterization techniques coupled with adsorption for studying the nanoporosity of supported films and membranes // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. – V. 111. – P. 417-428.
173. Смирнова, Т.П., Бадалян, А.М., Борисов, В.О., Бахтурова, Л.Ф., Каичев, В.В., Подгорбунская, Т.А., Рахлин, В.И. Плазмохимическое осаждение пленок SiCN из летучего N-бромгексаметилдисилазана // *Неорг. Матер.* - 2008. - Т. 44. - С. 1453-1460.
174. Chen, Z., Lin, H., Zhou, J., Ma, Z., Xie, E. IR studies of SiCN films deposited by RF sputtering method // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 487. – P. 531-536.
175. 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 // *J Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – P. 033517.
176. 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 // *Phys Rev. B.* -1993. – V. 48. – P. 5315-5325.
177. Lucovsky, G. Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids // *Solid State Commun.* – 1979. – V. 29. – P. 571-576.
178. Barbadillo, L., Gómez, F.J., Hernández, M.J., Piqueras, J. Nitrogen incorporation in amorphous SiCN layers prepared from electron cyclotron resonance plasmas // *Appl. Phys. A.* – 1999. – V. 68. – P. 603-607.
179. Chen, Z., Prasad, K., Li, C.Y., Su, S.S., Gui, D., Lu, P.W., He, X., Balakumar, S. Characterization and performance of dielectric diffusion barriers for Cu metallization // *Thin Solid Films.* – 2004. – V. 462-463. – P. 223-226.
180. Kafrouni, W., Rouessac, V., Julbe, A., Durand, J. Synthesis of PECVD $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ membranes as molecular sieves for small gas separation // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 329. – P.130-137.
181. Wang, Y.H., Moitreyee, M.R., Kumar, R., Shen, L., Zeng, K.Y., Chai, J.W., Pan, J.S. A comparative study of low dielectric constant barrier layer, etch stop and hardmask films of hydrogenated amorphous Si-(C, O, N) // *Thin Solid Films.* – 2004. – V. 460. - P. 211-216.
182. Lin, X., Endisch, D., Chen, X., Kaloyeros, A. Silicon Nitride Films Deposited by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1998. - V. 495. - P 1107-1112.

183. Yin, Z., Smith, F.W. Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films: Experimental results and effective-medium-approximation analysis // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42. – P. 3666-3675.
184. 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 // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38. – P. 8171-8184.
185. 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 // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 195333.
186. Brodsky, 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 // *Phys. Rev. B.* – 1977. – V. 16. – P. 3556-3571.
187. Liang, E.J., Zhang, J.W., Leme, J., Moura, C., Cunha, L. Raman analysis of Si-C-N films grown by reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films.* – 2004. – V. 469-470. – P.410-415.
188. 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 Process. Polym.* - 2009. – V. 6. – P. S11-S16.
189. Bhattacharyya, A., Mishra, S.K. Raman studies on nanocomposite silicon carbonitride thin film deposited by r.f. magnetron sputtering at different substrate temperatures // *J. Raman Spectrosc.* - 2010. - V. 41. – P. 1234-1239.
190. Bousquet, A., Spinelle, L., Cellier, J., Tomasella, E. Optical Emission Spectroscopy Analysis of Ar/N₂ Plasma in Reactive Magnetron Sputtering // *Plasma Process. Polym.* - 2009. – V. 6. – P. S605-S609.
191. Tuinstra, F., Koenig, J.L. Raman Spectrum of Graphite // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V. 53. – P. 1126-1130.
192. Ferrari, A.C., Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. // *J. Phys. Rev. B.* - 1999. - V. 61. - P. 14095-14107.
193. Кеслер, В.Г. «Исследование химического состава пленок Si(B)C_xN_y методами РФЭС- и Оже-спектроскопии» в *Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники*, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. - С. 142-156.
194. Fainer, N.I., Romyantsev, 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 // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 248. – P. 175-179.

195. Румянцев, Ю.М., Файнер, Н.И., Максимовский, Е.А., Аюпов, Б.М. Анализ элементного состава тонких слоев карбонитрида кремния методом ЭДС // *Журн. Структур. Химии.* - 2010. - Т. 51. - С. S182-S187.

196. Afanasyev-Charkin, I.V., Nastasi, M. Hard Si–N–C films with a tunable band gap produced by pulsed glow discharge deposition // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – V. 199. – P. 38-42.

197. Huran, J., Valovic, A., Kucera, M., Kleinova, A., Kovacova, E., Bohacek, P., Sekacov, M. Hydrogenated amorphous silicon carbon nitride films prepared by PECVD technology: properties // *J. Electr. Eng.* – 2012. – V. 63. – P. 333–335.

198. Ma, S., Xu, B., Wu, G., Wang, Y., Ma, F., Ma, D., Xu, K., Bell, T. Microstructure and mechanical properties of SiCN hard films deposited by an arc enhanced magnetic sputtering hybrid system // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – V. 202. – P. 5379-5382.

199. Файнер, Н.И., Румянцев, Ю.М., Косинова, М.Л. Функциональные нанокристаллические пленки карбонитрида кремния // *Химия в Инт. Уст. Разв.* – 2001. – Т. 9. – С. 865-870.

200. Fainer, N.I., Maximovski, E.A., Romyantsev, Yu.M., Kosinova, M.L., Kuznetsov, F.A. Study of structure and phase composition of nanocrystal silicon carbonitride films // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B.* – 2001. – V. 470. – P. 193-197.

201. Badzian, A., Badzian, T., Drawl, W.D., Roy, R. Silicon carbonitride: a rival to cubic boron nitride // *Diamond Relat. Mater.* – 1998. – V. 7. – P. 1519-1525.

202. Файнер, Н.И., Косинова, М.Л., Румянцев, Ю.М., Максимовский, Е.А., Кузнецов, Ф.А., Кеслер, В.Г., Кириенко, В.В., Баошан, Х., Ченг, Л. Синтез и физико-химические свойства нанокристаллических пленок карбонитрида кремния, полученных с помощью высокочастотной плазмы из элементоорганических соединений // *Физ. и хим. стекла.* - 2005. - Т. 31. - С. 573 – 580.

203. 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 // *Chem. Vap. Deposition.* – 1998. – V. 4. – P. 133-141.

204. 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 // *Chem. Vap. Deposition.* – 1996. – V. 2. – P. 285-291.

205. 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 Process. Polym.* – 2009. – V. 6. –P. S576–S581.
206. Colombo, P., Mera, G., Riedel, R., Sorarù, G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – V. 93. – P. 1805-1837.
207. Solozhenko, V.L., Schwarz, M., Riedel, R. Equation of state of silicon nitride carbodiimide Si_2CN_4 // *Solid State Comm.* – 2004. – V. 132. – P. 573-576.
208. Riedel, R., Greiner, A., Miehe, G., Dressler, W., Fuess, H., Bill, J., Aldinger, F. The First Crystalline Solids in the Ternary Si-C-N System // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – V. 36. - P. 603-606.
209. Bill, J., Aldinger, F. Progress in materials synthesis // *Z. Metallkd.* – 1996. – V. 87. – P. 827-840.
210. Traßl, S., Suttor, D., Motz, G., Rössler, E., Ziegler, G. Structural characterization of silicon carbonitride ceramics derived from polymeric precursors // *J. Europ. Ceram. Soc.* - 2000. - V. 20. - P. 215-225.
211. Rudolphi, M., Bruns, M., Baumann, H., Geckle, U. High purity Si-C-N thin films with tailored composition on the tie line SiC-Si₃N₄ // *Diamond Relat. Mater.* – 2007. – V. 16. – P. 1273-1277.
212. Bendeddouche, A., Berjoan, R., Beche, E., Hillel, R. Hardness and stiffness of amorphous SiC_xN_y chemical vapor deposited coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – V. 111. – P. 184–190.
213. Hüger, E., Schmidt, H., Geue, T., Stahn, J., Tietze, U., Lott, D., Markwitz, A., Geckle, U., Bruns, M. Nitrogen self-diffusion in magnetron sputtered Si-C-N films // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 093522.
214. Hüger, E., Schmidt, H., Stahn, J., Braunschweig, B., Geckle, U., Bruns, M., Markwitz, A. Atomic transport in metastable compounds: Case study of self-diffusion in Si-C-N films using neutron reflectometry // *Phys. Rev. B.* – 2009. – 80. - P.220101.
215. Küller, A., El-Desawy, M.A., Stadler, V., Geyer, W., Eck, W., Götzhäuser, A. Electron-beam lithography with aromatic self-assembled monolayers on silicon surfaces // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2005. – V. 22. – P. 1114-1120.
216. Lutz, H., Bruns, M., Link, F., Baumann, H. Synthesis of silicon carbonitride thin films by means of r.f.-sputtering and ion implantation // *Surf. Coat. Technol.* -1999. – V. 116-119. – P. 419-423.

217. Hoche, H., Allebrandt, D., Riedel, R., Fasel, C. Development of Graded Low Friction SiCN Coatings with Extended High Temperature Stability above 1200 °C // Plasma Process. Polym. - 2009. – V. 6. – P. 649-S654.
218. Hoche, H., Allebrandt, D., Bruns, M., Riedel, R., Fasel, C. Relationship of chemical and structural properties with the tribological behavior of sputtered SiCN films // Surf. Coat. Technol. – 2008. – V. 202. – P. 5567-5571.
219. Bhattacharyya, A.S., Mishra, S.K., Mukherjee, S., Das G.C. A comparative study of Si–C–N films on different substrates grown by RF magnetron sputtering // J. Alloys Compd. – 2009. – V. 478. – P. 474-478.
220. Зацепин, Д.А., Курмаев, Э.З., Моewes, А., Чолах, С.О. Электронная структура аморфных пленок Si-C-N // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. -С. 1713-1717.
221. Wagner, N., Gerberich, W., Heberlein, J.V.R. Deposition and Modeling of Hard, Wear-Resistant Si-C-N Coatings // Plasma Process. Polym. - 2007. – V. 4. – P. S946-S951.
222. Xu, M., Xu, S., Duan, M. Y., Delanty, M., Jiang, N., Li, H. S, Kwek, L. C., Ostrikov, K. Composition-Dependent Structural and Electronic Properties of α -(Si_{1-x}C_x)₃N₄ // J. Phys. Chem. C. - 2011. – V. 115. – P. 2448-2453.
223. McKenzie, D.R., Savvides, N., Mills, D.R., McPhedran, R.C., Botten, L.C. Optical constants of amorphous hydrogenated carbon and silicon-carbon alloy films and their application in high temperature solar selective surfaces // Sol. Energy Mater. – 1983. –V. 9. – P. 113-126.
224. Tawada, Y., Okamoto, H., Hamakawa, Y. a-SiC:H/a-Si:H heterojunction solar cell having more than 7.1% conversion efficiency // Appl. Phys. Lett. – 1981. – V. 39. – P. 237-239.
225. Trusso, S., Barreca, F., Neri, F. Bonding configurations and optical band gap for nitrogenated amorphous silicon carbide films prepared by pulsed laser ablation // J. Appl. Phys. – 2002. – V.92. – P. 2485-2490.
226. Afanasyev-Charkin, I.V., Nastasi, M. Dependence of optical properties and hardness on carbon content in silicon carbonitride films deposited by plasma ion immersion processing technique // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B. – 2003. – V. 206. – P. 736-740.
227. Chérault, N., Carlotti, G., Casanova, N., Gergaud, P., Goldberg, C., Thomas, O., Verdier, M. Mechanical characterization of low- κ and barrier dielectric thin films // Microelectron. Eng. 82 (2005) 368–373.
228. Baklanov, M.R., Ho, P.S., Zschech, E. Advanced Interconnects for ULSI Technology, John Wiley & Sons, Ltd, 2012.

229. Ng, Y.M., Ong, C.W., Zhao, X.A., Choy, C.L. Polymerization of dual ion beam deposited CN(x) films with increasing N content // *Vacuum Sci. Technol.* – 1999. – V. 17. – P. 584-592.
230. Roy, S., Darque-Ceretti, E., Felder, E., Raynal, F., Bispo, I. Experimental analysis and finite element modelling of nano-scratch test applied on 40–120 nm SiCN thin films deposited on Cu/Si substrate // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 518. – P. 3859-3865.
231. Probst, D., Hoche, H., Zhou, Y., Hauser, R., Stelzner, T., Scheerer, H., Broszeit, E., Berger, C., Riedel, R., Stafast, H., Koke, E. Development of PE-CVD Si/C/N:H films for tribological and corrosive complex-load conditions // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – V. 200. – P. 355-359.
232. Kulikovskiy, V., Vorlíček, V., Boháč, P., Kurdyumov, A., Jastrabík, L. Mechanical properties of hydrogen-free a-C:Si films // *Diam. Relat. Mater.* – 2004. - V. 13. – P. 1350-1355.
233. Ma, S.L. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2007. - V. 25. – P. 1407-1410.
234. Park, N.M., Kim, S.H. Sung, G.Y. Band gap engineering of SiCN film grown by pulsed laser deposition // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94. – P. 2725-2733.
235. Schwarz, F., Hammerl, C., Thorwarth, G., Kuhn, M., Stritzker, B. Thermal Stability of PIII Deposited Hard-Coatings with Compositions Between Diamond-Like Carbon and Amorphous Silicon-Carbonitride // *Plasma Process. Polymer.* - 2007. – V. 4. – P. S254-S258.
236. Kraus, F., Cruz, S., Müller, J. Plasma polymerized silicon organic thin films from HMDSN for capacitive humidity sensors // *Sens. Actuators B.* – 2003. – V. 88. – P. 300-311.
237. Chou, Y.C., Chattopadhyay, S., Chen, L.C., Chen, Y.F., Chen, K.H. Doping and electrical properties of amorphous silicon carbon nitride films // *Diamond Relat. Mater.* – 2003. – V. 12. – P. 1213-1219
238. Zhang, D.H., Yang, L.Y., Li, C.Y., Lu, P.W., Foo, P.D. Ta/SiCN bilayer barrier for Cu–ultra low k integration // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 504. – P. 235-238.
239. Yang, L.Y., Zhang, D.H., Li, C.Y., Liu, R., Lu, P.W., Foo, P.D., Wee, A.T.S. Comparative investigation of TaN and SiCN barrier layer for Cu/ultra low k integration // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 504. – P. 265-268.
240. Zhou, J.-C., Shi, Z.-J., Zheng, X.-Q. Preparation and properties of SiCN diffusion barrier layer for Cu interconnect in ULSI // *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.* – 2009. – V. 19. – P. 611-615.

241. Chiang, C.C., Wu, D.S., Lin, H.B., Chen, Y.P., Chen, T.N., Lin, Y.C., Wu, C.C., Chen W.C., Jaw T.H., Horng R.H. Deposition and permeation properties of SiN_x/polyene multilayers on polymeric substrates // Surf. Coat. Technol. – 2005. – V. 200. – P. 5843-5848.
242. Лис, А.В. "Новые возможности синтетического и практического применения соединений со связью кремний-азот": дис. ... канд.хим. наук: 02.00.08 / Лис Алексей Валерьевич. – Иркутск, 2014. – С.161.
243. 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.
244. Суворов, А. В., Термодинамическая химия парообразного состояния, Л.: Химия, 1970.
245. Рахлин, В.И., Цирендоржиева, И.П., Воронков, М.Г., Никулина, Л.Д., Сысоев, С.В., Косинова, М.Л. Характеризация некоторых триметил(органиламино)силанов предшественников для получения пленок карбонитрида кремния // Физ. Хим. Стекла. - 2010. - Т. 36. - С. 461-467.
246. Титов, В.А., Коковин, Г.А. «О выборе целевой функции при обработке данных по давлению насыщенного пара» в Математика в химической термодинамике, Новосибирск: Наука (Сиб. Отд-ние), 1980. - С. 98-105.
247. Kuznetsov, F.A., Titov, V.A., Borisov, S. V., Vertoprakhov, V.N. Data Bases for Properties of Electronic Materials // CODATA Bull. 11th Int. Conf. - 1988. - V. 68. - P. 9.
248. Киселева, Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений. Использование баз данных и методов искусственного интеллекта. М.: Наука, 2005, 289 с.
249. Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4 т. М: Наука, 1979.
250. Сысоев, С.В., Титов, А.А., Чернявский, Л.И. «Термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы. Построение CVD-диаграмм» в Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. - С. 49-69.
251. Hoffmann, P.S., Fainer, N.I., Baake, O., Kosinova, M.L., Rummyantsev, Y.M., Trunova, V.A., Klein, A., Pollakowski, B., Beckhoff, B., Ensinger, W. Silicon carbonitride nanolayers — Synthesis and chemical characterization // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – P. 5906-5913.

252. Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., ed. By Chastain, J. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota, 1992.
253. Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Status Solidi. – 1996. – V. 15. – P. 627-637.
254. Oliver, W.C., Pharr, G.M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // J. Mater. Res. - 1992. – V. 7. - P. 1564-1583.
255. Сысоев, С.В., Колонтаева, А.О., Никулина, Л.Д., Косинова, М.Л., Кузнецов, Ф.А., Рахлин, В.И., Лис, А.В., Воронков, М.Г. Пленки на основе фаз в системе Si - C - N. Ч. 1. Синтез и характеристика предшественника - бис(триметилсилил)этиламина // Физ. Хим. Стекла. – 2012. - Т. 38. - С. 14-21.
256. Golubenko, A.N., Kosinova, M.L., Titov, V.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.
257. 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.
258. 6. 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 г., Новосибирск. - С. 55.
259. Ermakova, E., Lis, A., Kosinova, M., Romyantsev, Y., Maximovskii, E., Rakhlin, V. Bis(trimethylsilyl)ethylamine: synthesis, properties and its use as CVD precursor // Phys. Proc.- 2013. – V. 46. - P. 209-218.
260. Wrobel, A.M., Blaszczyk-Lezak, I., Uznanski, P., Glebocki, B. Silicon Carbonitride (SiCN) Films by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD from Tris(dimethylamino)silane as Novel Single-Source Precursor // Chem. Vap. Deposition. – 2010. – V. 16. – P. 211-215.
261. Guruvenket, S., Andrie, S., Simon, M., Johnson, K.W., Sailer, R.A. Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of a-SiCN:H Films: Role of Precursors on the Film Growth and Properties // Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – V. 4. – P. 5293-5299.
262. Guruvenket, S., Andrie, S., Simon, M., Johnson, K.W., Sailer, R.A. Atmospheric Pressure Plasma CVD of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbonitride (a-SiCN:H) Films Using Triethylsilane and Nitrogen // Plasma Proc. Polym. – 2011. – V. 8. – P. 1126-1136.

263. 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.
264. Ermakova, E., Lis A., Kosinova, M., Rumyantsev, Y., Maximovskii, E., Rakhlin, V. Bis(trimethylsilyl)ethylamine: Synthesis, Properties and its Use as CVD Precursor // *Phys. Proc.* – 2013. - V. 46. - P. 209-218.
265. 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. Структ. Химии*. – 2014. - Т.55. - С.486-492.
266. Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.:Мир, 1971.
267. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982.
268. . Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. John Wiley & Sons Ltd, 2001.
269. Mera, G., Riedel, R., Poli, F., Müllerl, K. Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides) // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29. – P. 2873-2883.
270. Трачук, Б.В., Кирей, Г.Г., Бушин, В.В. Исследование термодеструкции полимерных пленок октаметилтрисилоксана методом ИК-спектроскопии // *Укр. Хим. Журн.* – 1967. - Т. 33. - С. 526-527.
271. Трачук, Б.В., Романенко, Е.А., Тузов, Л.С. Ультратонкие кремнийорганические полимерные пленки на основе гексаметилдисилазана // *Укр. Хим. Журн.* – 1972. - Т. 98. - С. 83-85.
272. 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 // *J. Appl. Polymer. Sci.* - 1972. - V. 16. - P. 1179-1190.
273. Смирнова, Т.П., Бадалян, А.М., Яковкина, Л.В., Сысоева, Н.П., Асанов, И.П., Каичев, В.В., Бухтияров, В. И., Шмаков, А.Н., Рахлин, В.И., Фомина, А.Н. Пленки карбонитрида кремния – перспективный функциональный материал, синтезированный из новых источников // *Хим. в инт. уст. разв.* – 2001. – Т. 9. – С. 857-864.
274. Wrobel, A. M., Walkiewicz-Pietrzykowska, A., Klemberg-Sapieha, J. E. Remote Hydrogen Plasma Chemical Vapor Deposition from (Dimethylsilyl)(trimethylsilyl)methane. 1.

Kinetics of the Process; Chemical and Morphological Structure of Deposited Silicon–Carbon Films // Chem. Mater. - 2003. – V. 15. – P. 1749-1756.

275. Файнер, Н.И., Румянцев, Ю.М., Косинова, М.Л. Функциональные нанокристаллические пленки карбонитрида кремния // Хим. в Инт. Уст. Разв. – 2001. – Т. 9. – С. 871-877.

276. Смирнова, Т.П., Бадалян, А.М., Борисов, В.О., Яковкина, Л.В., Каичев, В.В., Бухтияров, В.И, Шмаков, А.Н., Рахлин, В.И., Фомина, А.Н. Слои карбонитрида кремния – новый функциональный материал, полученный методом плазмохимического осаждения из диметил(2,2-диметилгидразино)силана // Эл. Ж. «Исследовано в России». – 2004. – Т. 147. – С. 1607-1615.

277. Косинова, М.Л., Румянцев, Ю.М., Чернявский, Л.И., Никулина, Л.Д., Кеслер, В.Г., Максимовский, Е.А., Файнер, Н.И., Рахлин, В.И., Воронков, М.Г., Кузнецов, Ф.А. Плазмохимический Синтез Пленок Карбонитрида Кремния Из Триметил(Диэтиламино)Силана // Физ. Хим. Стекла. – 2010. – 36. – №4. – С. 620 – 631.

278. Ткачук, Б.В., Колотыркин, В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: «Химия», 1977, 214 с.

279. Динилин, Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989, 327 с.

280. 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.

281. Wang, T.C., Cheng, Y.L., Wang, Y.L., Hsieh, T.E., Hwang, G.J., Chen, C.F. Comparison of characteristics and integration of copper diffusion-barrier dielectrics // Thin Solid Films. – 2006. – V. 498. – P. 36-42.

282. Ermakova, E., Rumyantsev, 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.

283. Ermakova, E., Rumyantsev, 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. Symposium G, Lille, 2014, France. - P. 15.

284. Mutsukura, N., Akita, K. Infrared absorption spectroscopy measurements of amorphous CN_x films prepared in CH₄/N₂ r.f. discharge // Thin Solid Films. - 1999. - V. 349. - P. 115-119.

285. Besling, W.F.A., Goossens, A., Meester, B., Schoonman, J. Laser-induced chemical vapor deposition of nanostructured silicon carbonitride thin films // *J. Appl. Phys.* – 1998. – P. 544-553.
286. Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.
287. Lehmann, G., Hess, P., Wu, J.-J., Wu, C. T., Wong, T. S., Chen, K. H., Chen, L. C., Lee, H.-Y., Amkreutz, M., Frauenheim, T. Structure and elastic properties of amorphous silicon carbon nitride films // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 165305.
288. Chang, S.Y., Tsai, H.C., Chang, J.Y., Lin, S.J., Chang, Y.S. Analyses of interface adhesion between porous SiOCH low-k film and SiCN layers by nanoindentation and nanoscratch tests // *Thin Solid Films.* - 2008. – V. 516. – P. 5334-5338.
289. King, S.W., Bielefeld, J., Xu, G., Lanford, W.A., Matsuda, Y., Dauskardt, R.H., Kim, N., Hondongwa, D., Olasov, L., Dal, B., Stan, G., Liu, M., Dutta, D., Gidley, D. Influence of network bond percolation on the thermal, mechanical, electrical and optical properties of high and low-k a-SiC:H thin films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2013. – V. 379. – P. 67–79.
290. Tsuchiya, H., Yokogawa, S., Kunishima, H., Kuwajima, T., Usami, T., Miura, Y., Ohto, K., Fujii, K., Sakura, M. Moisture absorption impact on Cu alloy/low-k reliability during process queue time // *Microelectron. Eng.* – 2013. – V. 106. – P. 205-209.
291. Baklanov, M.R., Mogilnikov, K.P. Non-destructive characterization of porous low-k dielectric films // *Microelectron. Eng.* – 2002. – V. 64. – P. 335-349.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**ИК-спектры бис(триметилсилил)этиламина $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$,
 бис(триметилсилил)фениламина $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$
 и триметилфенилсилана PhSiMe_3**

$\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$	$\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$	PhSiMe_3
374		
	390	
	459	467
528	523	
619	621	619
681	684	
	700	696
		727
754	756	754
781		
837	837	839
920	904	
	970	
		999
	1026	
1061	1070	1068
1092		
	1124	1114
1161	1168	1187
	1219	
1252	1254	1249
		1311
1302	1288	
1354	1360	1374
1373		
1406	1406	1406
		1427
1445	1444	
1477	1483	1483
1495	1497	
	1591	
	1722	
	1794	
	1856	
	1865	
	2648	
	2702	
	2793	2790
2901	2899	2897
2959	2957	2957
	3028	3018
		3051
	3070	3070
	3429	
	3574	
	3640	
	3722	
	3790	