

Структурні, механічні і оптичні властивості плазмохімічних Si-C-N плівок

А.О. Козак, В.І. Іващенко, О.К. Порада, Л.А. Іващенко, Т.В. Томіла

Інститут проблем матеріалознавства, НАН України, вул. Кржижановського, 3, 03142 Київ, Україна

(Одержано 15.09.2014; опубліковано online 29.11.2014)

Досліджено вплив температури підкладкотримача в інтервалі температур (40-400 °С) на властивості Si-C-N плівок, осаджених плазмохімічним методом з гексаметилдісилазану. Проведено дослідження структури, картини хімічних зв'язків, морфології поверхні, механічних властивостей та енергетичної щільності з використанням рентгенівської дифрактометрії, інфрачервоної спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, атомно-силового мікроскопу, наноіндетування та оптичним поглинанням. Встановлено, що всі плівки є рентгеноаморфними і мають низьку шорсткість поверхні. З підвищенням температури підкладкотримача до 400 °С відбуваються інтенсивна ефузія водню з плівок, що сприяє зменшенню шорсткості, а також збільшенню твердості та модуля пружності плівок.

Ключові слова: PECVD, Гексаметилдісилазан, Si-C-N плівки, FTIR, Наноіндетування.

PACS numbers: 81.15.Gh, 73.61.Jc, 62.20.Qp

1. ВСТУП

Потрійні системи Si-C-N – новий вид матеріалів з унікальними властивостями успадкованими від карбиду- і нітриду кремнію. Тонкі плівки Si-C-N демонструють високу твердість (30 ГПа), низький коефіцієнт термічного розширення ($2,15 \times 10^{-6} / \text{K}$), високу термічну (до температур понад 1300 °С) та хімічну стійкість [1-3] завдяки чому можуть використовуватися в якості зносостійких і захисних покриттів. Завдяки можливості керування шириною енергетичної щільності [4, 5] Si-C-N матеріали є перспективними напівпровідниками.

На сьогоднішній день Si-C-N плівки отримані багатьма різноманітними хімічними та фізичними методами: CVD [6], PECVD [4, 7-9], паро-транспортний CVD [5], магнетронне напилення [10, 11], іонне або плазмове напилення [12], іонна імплантація [13, 14] та ін., що підтверджує неабиякий інтерес до них.

Метою даної роботи було дослідити вплив одного із основних параметрів плазмохімічного осадження, а саме температури підкладки на властивості Si-C-N плівок осаджених із нетрадиційного і недорогого вітчизняного прекурсору гексаметилдісилазану, (HMDS, $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$) в молекулах якого містяться всі необхідні компоненти для утворення Si-C-N плівок. Досі дослідження плівок, осаджених із HMDS є в зародковому стані.

2. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки Si-C-N осаджувалися плазмохімічним методом на лабораторній установці планарного типу з емнісною системою збудження плазми. Газовий розряд в робочій камері збуджувався ВЧ генератором 40,68 МГц. Потенціал зміщення на підкладці забезпечувався додатковим височастотним генератором. В якості основного реагенту використовували рідкий прекурсор HMDS. Пари HMDS, транспортувалися з термостатованого барботеру нагрітого до 40 °С в камеру реактора за допомогою водню. Плівки осаджувалися на кремнієві підкладки (КДБ – 10, КДБ – 7,5, (001)). Безпосередньо перед осадженням кремнієві підкладки були протравлені в 10 % розчині плавико-

вої кислоти, після чого доочищені травленням у водневій плазмі.

Плівки осаджувалися при температурах підкладкотримача 40, 120, 200, 300, 400 °С і незмінних параметрах: зміщення на підкладці $U_s = -200$ В, тиск робочої суміші газів в реакторі $P_c = 0,2$ Торр, потужність розряду від основного ВЧ генератора $P_w = 0,2$ Вт/см², потік водню через термостатований барботер з HMDS FH + HMDS = 12 см³/хв. Час осадження 60 хв.

Рентгено-дифрактометричні (XRD) дослідження проводили за допомогою дифрактометра «ДРОН-3М». Дослідження картини хімічних зв'язків проводили використовуючи інфрачервону спектроскопію (FTIR) та рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (XPS). FTIR спектри вимірювали в області хвильових чисел 400-4000 см⁻¹ на спектрометрі «ФСМ 1202» ТОВ «Інфраспек». XPS спектри були отримані використовуючи «UHV-Analysis-System, SPECS» (Germany), оснащеного напівсферичним аналізатором RHOIBOS-150. Поверхня плівки була проаналізована на атомно-силовому мікроскопі «NanoScope IIIa Dimension 3000TM». Наноіндетування проводили за допомогою приладу G200 оснащеного індетором Беркевича. Нанотвердість (H) та модуль пружності (E) за результатами наноіндетування розраховували за методикою Олівера та Фарра [15]. Товщину плівок, визначали на інтерференційному профілометрі «Мікрон – альфа» (Україна). Оптична енергетична щільність оцінена із вимірів оптичних спектрів поглинання на приладі SPECORD-M40 з використанням співвідношення Тауца $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$, де α – коефіцієнт пропускання, $h\nu$ – енергія фотона, E_g – оптична енергетична щільність, A – коефіцієнт пропорційності який не залежить від енергії фотона [16].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Товщина плівок склала 0,6-1,6 мкм. Для плівок, осаджених при температурі 40 °С, досягнуті найбільші значення товщини плівок ~ 1,6 мкм. Зі збільшенням температури, вище 100 °С, товщина слабо залежить від зміни температури і становить

~ 0,7 мкм.

XRD рентгенограми, котрі представлені на рис. 1., свідчать про відсутність будь-яких кристалічних фаз. Це вказує на те, що отримані плівки є рентгеноаморфними (a-Si-C-N плівки). Піки, які проявляються при 33°, 62°, 69° відповідають матеріалу підкладки.

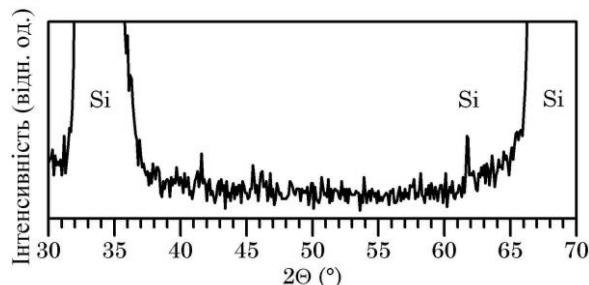


Рис. 1 – Рентгенограма Si-C-N плівок, отриманих плазмохімічним методом із гексаметилдісилазану при температурі підкладкотримача $T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$

FTIR спектри Si-C-N плівок осаджених при температурах підкладкотримача 40 °C, 300 °C та 400 °C зображені на рис. 2. Вони охарактеризовані на основі літературних даних [4, 8, 17-19]. Загальний вигляд спектрів вказує на наявність широкої області поглинання в інтервалі 600-1200 cm^{-1} , яка може бути представлена комбінацією з декількох смуг поглинання, а також смуг коливань C-C зв'язків при 1550 cm^{-1} [19] і водневих зв'язків Si-H [20], C-H [4] і N-H [8,20] при 2130 cm^{-1} , 2877 cm^{-1} і 3375 cm^{-1} , відповідно. Водневі смуги зі збільшенням температури зменшуються.

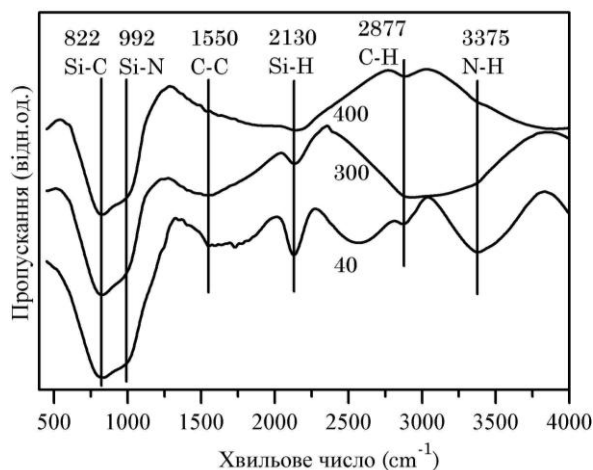


Рис. 2 – FTIR спектри Si-C-N плівок осаджених при різних температурах підкладкотримача

Домінуюча широка смуга поглинання може бути інтерпретована як сукупність коливань Si-C (650-850 cm^{-1}) [21, 22], Si-N (850-990 cm^{-1}) [23, 5, 8] і Si-O (1000-1030 cm^{-1}) [18] зв'язків, які переважають в даній області. В цьому діапазоні також присутні коливання водневих зв'язків Si-H [8] та C-Hn [5] з піками біля 870 cm^{-1} та 990 cm^{-1} , які дають не суттєвий вклад в широку область поглинання. Зменшення інтенсивності широкої смуги поглинання зі збільшенням температури викликано поступовою ефузією

водню з плівки.

Попри те, що зі збільшенням температури водневі зв'язки при 2130 cm^{-1} , 2877 cm^{-1} і 3375 cm^{-1} мають тенденцію до зменшення інтенсивності поглинання, також відбувається їх перерозподіл. Результати FTIR спектроскопії вказують на те, що при підвищенні температури до 300 °C відбувається руйнування Si-H і N-H зв'язків, і вивільнений при цьому водень утворює нові C-H зв'язки. Зменшення інтенсивності коливань C-H зв'язків при $T_s > 300\text{ }^\circ\text{C}$ вказує на те, що при температурах біля 300 °C C-H зв'язки починають руйнуватися. Одночасне зменшення інтенсивності поглинання всіх піків поглинання пов'язаних з воднем спостерігається при температурі 400 °C.

Подальший аналіз картини хімічних зв'язків проведений за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. XPS Si2p, C1s, N1s і O1s рівнів плівок, осаджених при температурі підкладкотримача 40 °C і 300 °C зображено на рис. 3. При збільшенні температури всі спектри зміщуються в сторону низьких енергій зв'язку. Одночасно відбувається зменшення інтенсивності Si2p, N1s та O1s фотоелектронних піків і збільшення C1s фотоелектронного піку. Положення піків XPS спектрів чітко вказує на присутність Si-N [21], C-C [24], N-C [25] і O-Si [20] зв'язків.

Розкладання XPS спектрів на Гаусіанівські компоненти (рис. 3) дало можливість уточнити зміни характеру розподілу хімічних зв'язків у плівках. Пік Si2p представлено у вигляді трьох Гаусіанівських компонентів з вершинами при 103,0 eV, 101,7 eV та 100,5 eV, які віднесені до Si-C (100,5 eV) [5, 24] зв'язків в SiC, Si-N (101,7 eV) [26, 27] зв'язків в Si₃N₄ і Si-O (103 eV) [8] зв'язків. Збільшення температури призводить до зміщення Si-C піку в бік менших енергій і незначного збільшення його інтенсивності, а також до зменшення Si-N та Si-O піків. Спектри XPS C1s представлені також трьома компонентами з центрами при 283,2 eV, 284,8 eV та 286,8 eV, які відповідають C-Si зв'язкам [5], C-C зв'язкам в SiC [17] і C-N зв'язкам [25], відповідно.

Водневі зв'язки C-H [28], які проявляються зі значеннями енергії зв'язку 284,5 eV, 285 eV і 286,5 eV, можуть робити вклад у всі розкладені компоненти. Збільшення фотоелектронного піку C1s з ростом температури до 300 °C відбувається в основному за рахунок збільшення C-C і C-H зв'язків. Збільшення температури також призводить до зміщення піку C-N зв'язків у бік менших значень енергії. При цьому загальний характер розподілу залишається майже незмінним.

Спектри N1s представлені трьома піками, які локалізовані біля 397,8 eV, 398,6 eV і 400,1 eV, належать до зв'язків N-Si (397,1-397,8 eV) у Si₃N₄ [16, 28] і N-C sp³ зв'язкам в C₃N₄ (398,3-400,3 eV) [25, 29, 30]. Збільшення температури підкладкотримача призводить до збільшення N-Si піку за рахунок зменшення піку N-C sp³ зв'язків. Насамкінець, XPS спектри O1s були розділені на дві Гаусіанівські компоненти з центрами при 531,6 eV і 532,8 eV. Ці компоненти пов'язані з O-C і O-Si [31] зв'язками, відповідно, розподіл яких зі збільшенням температури не змінюється, проте відбувається значне зменшення самого фотоелектронного

піку. Наявність цього піку може бути викликано як окисленням плівок під час зберігання, так і присутністю кисню у вихідних компонентах плівок.

Картина хімічних зв'язків отримана з XPS досліджень узгоджується з результатами отриманих за допомогою FTIR спектроскопії, і вказує, що в отриманих плівках основний вклад вносять зв'язки: Si-N, Si-C, C-N, C-C та Si-O. Було помічено, що збільшення температури підкладкотримача призводить до зміцнення Si-C та C-C зв'язків і послаблення Si-N, C-N, та O-Si зв'язків, а також водневих зв'язків.

Ми оцінили склад плівок з використанням оглядових XPS спектрів. Результати вказують, що зі збільшенням температури підкладкотримача з 40 °C до 400 °C відбувається зростання кількості C з 47 ат. % до 53 ат. % і зменшення вмісту Si, N, O з 31, 11,

11 ат. % до 8, 10, 29 ат. %, відповідно.

Дослідження морфології поверхні отриманих Si-C-N плівок проводилося за допомогою атомно-силової мікроскопії. АСМ зображення для плівок осаджених при 40 °C і при 400 °C представлено на рис. 4. Визначене значення середньої квадратичної шорсткості (RMS) для плівок осаджених при 40 °C складає 0,5 нм, в той час як для плівок осаджених при 400 °C RMS = 0,2 нм.

Характерною особливістю двох АСМ зображень є те, що поверхня плівок осаджених при різних значеннях температури підкладки досить однорідна і не має особливих рельєфних відмінностей, що підтверджує результати XRD аналізу про відсутність крис-

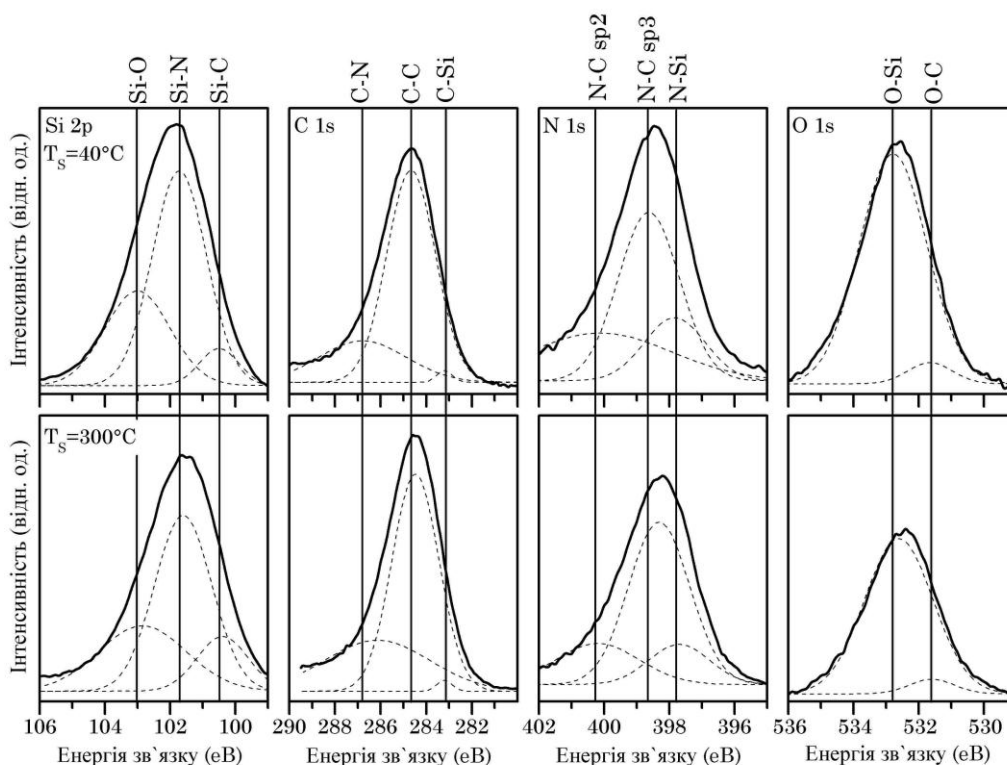


Рис. 3 – Гаусіанівські компоненти XPS спектрів основних рівнів осаджених плівок

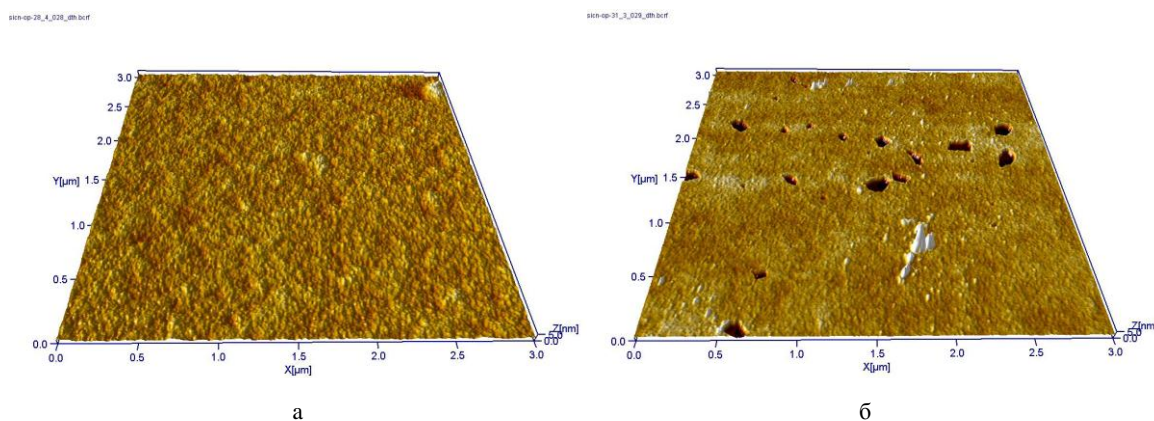


Рис. 4 – АСМ – зображення поверхні Si-C-N плівок осаджених при $T_s = 40$ °C (а) і $T_s = 400$ °C (б)

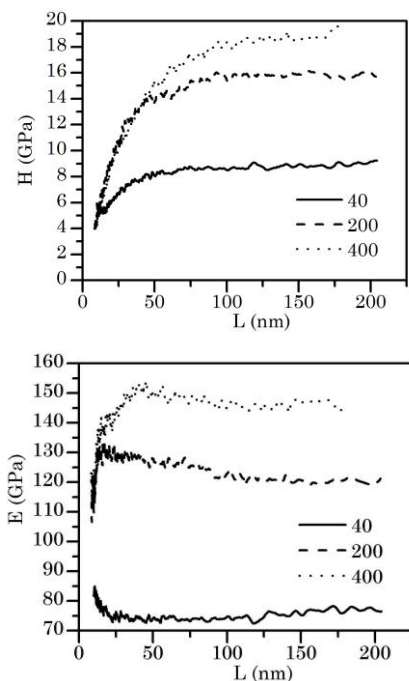


Рис. 5 – Розподіл нанотвердості і модуля пружності від глибини впровадження індентора

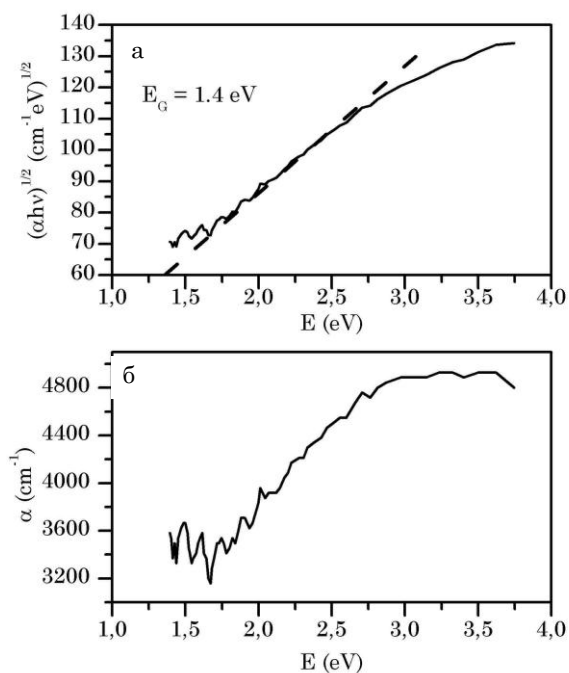


Рис. 6 – Функція Тауца $(\alpha h\nu)^{1/2}$ (а) і типовий оптичний спектр поглинання (б) осаджених Si-C-N плівок

талічних включень в отриманих плівках. Зменшення шорсткості викликане зниженням вмісту водню в плівках, що призводить до ущільнення плівок зі зменшенням їх пористості що в свою чергу призводить до зменшення шорсткості більш ніж в два рази.

Були досліджені механічні властивості Si-C-N плівок за допомогою наноіндентування (рис. 5). Результати наноіндентування, представлені на рис. 5, зняті при різних температурах підкладкотримача відображають розподіл нанотвердості і модуля пружності від глибини впровадження індентора. Нанотвердість при збільшенні температури від 40 °C до 400 °C зростає з 8 до 19 ГПа, при цьому також збільшується модуль пружності з 75 до 150 ГПа. При досягненні температури 400 °C спостерігається тенденція до подальшого збільшення твердості. Аналогічна тенденція спостерігається і для залежності модуля пружності від температури підкладкотримача.

Відношення H/E для плівок отриманих при 400 °C складає 0,13, вказує на те, що данні плівки мають демонструвати добрі трибологічні властивості.

Таку зміну твердості можна пояснити на основі FTIR і XPS використовуючи теоретичні та експериментальні результати. Завдяки ефузії водню і кисню та збільшенню кількості більш впорядкованих Si-C зв'язків відбувається ущільнення плівок, що в свою чергу призводить до збільшення твердості отриманих Si-C-N плівок.

Один з параметрів, який характеризує аморфні напівпровідники є енергетична щільність. Величина енергетичної щільності отриманих плівок була оцінена за допомогою співвідношення Тауца (рис. 6а) із спектру поглинання, зображеного на рис. 6б, екстраполяцією лінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^{1/2}$ до $\alpha = 0$, склала 1,4 еВ. Припускаємо, що дана енергетична

щільність відділяє «хвости» валентної смуги і смуги провідності. Отримані занижені величини енергетичної щільності пов'язані з великою кількістю вуглецевих зв'язків C-C в плівках [32], але знаходяться в широкому діапазоні оптичних енергетичних щільностей, які відповідають аморфним Si-C-N плівкам (0,96-4,3 еВ) [16].

4. ВИСНОВКИ

1. Si-C-N плівки були осаджені методом PECVD із гексаметилдісилазану.
2. Si-C-N плівки є рентгеноаморфними для температури підкладкотримача від 40 °C до 400 °C і при цьому демонструють низьку шорсткість поверхні.
3. Основними зв'язками в плівках є Si-C, Si-N і C-N зв'язки. Збільшення температури підкладки призводить до зниження числа водневих C-H, Si-H і N-H зв'язків.
4. Ефузія водню і кисню, з підвищенням температури осадження сприяє ущільненню плівок що, в свою чергу, призводить до збільшення їх твердості і модуля пружності.
5. Оптична енергетична щільність осаджених плівок складає 1.4 еВ.
6. Результати, отримані в даній роботі, дозволяють рекомендувати Si-C-N плівки для використання в мікроелектронних механічних системах

ПОДЯКА

Робота виконана за проектом НТЦУ №5964. Автори висловлюють подяку С.Н. Дубу, О.С. Литвин, І.І. Тимофеевій, О.Ю. Хижуну за проведені дослідження отриманих зразків.

Structural, Mechanical and Optical Properties of Plasma-chemical Si-C-N Films

A.O. Kozak, V.I. Ivashchenko, O.K. Porada, L.A. Ivashchenko, T.V. Tomila

Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, 3, Krzhyzhanovsky Str., 03142 Kyiv, Ukraine

An influence of the substrate temperature in the range of 40-400 °C on the properties of the Si-C-N films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique using hexamethyldisilazane is analyzed. Study of the structure, chemical bonding, surface morphology, mechanical properties and energy gap of the obtained films was carried out using X-ray diffraction, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, optical measurements and nanoindentation. It was established that all the films were X-ray amorphous and had low surface roughness. Intensive hydrogen effusion from the films takes place, when substrate temperature increases up to 400 °C, which promotes a decrease of roughness and an increase in hardness and Young modules more than twice.

Keywords: PECVD, Hexamethyldisilazane, Si-C-N films, FTIR, Nanoindentation.

Структурные, механические и оптические свойства плазмохимических Si-C-N пленок

А.А. Козак, В.И. Иващенко, А.К. Порада, Л.А. Иващенко, Т.В. Томила

Институт проблем материаловедения, НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина

Исследовано влияние температуры подложкодержателя в интервале температур (40-400 °C) на свойства Si-C-N пленок, осажденных плазмохимическим методом из гексаметилдисилазана. Проведено исследование структуры, картины химических связей, морфологии поверхности, механических свойств и энергетической щели полученных пленок используя рентгеновскую дифракцию, инфракрасную спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, атомно-силовую микроскопию, наноиндентирование и оптическое поглощение. Установлено, что все пленки являются рентгеноаморфными и имеют низкую шероховатость поверхности. С повышением температуры подложкодержателя до 400 °C происходит интенсивная эффузия водорода с пленок, что способствует уменьшению шероховатости, а также увеличению твердости и модуля упругости более чем в два раза.

Ключевые слова: PECVD, Гексаметилдисилазан, Si-C-N пленки, FTIR, Наноиндентирование.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Z.L. Sun, Y. Zhou, et al., *Mater. Lett.* **72**, 57 (2012).
2. B.P. Swain, N.M. Hwang et al., *Appl. Surf. Sci.* **254**, 5319 (2008).
3. C. Pusch, H. Hoche, *Surf. Coat. Technol.* **205**, S119 (2011).
4. T.P. Smirnova, A.M. Badalina, et al., *Thin Solid Films* **429**, 144 (2003).
5. Y. Awad, M.A. El Khahani, et al., *J. Appl. Phys.* **107**, 033517 (2010).
6. A. Bendeddouche, R. Berjoan, et al., *Surf. Coat. Technol.* **111**, 184 (1999).
7. D. Kuo, D. Yang, *Thin Solid Films* **374**, 92 (2000).
8. P. Jedrzejowski, J. Cizek, et al., *Thin Solid Films* **447-448**, 201 (2004).
9. J. Huran, A. Valovič, et al., *J. Electrical Eng.* **63**, 333 (2012).
10. Z. Shi, Y. Wang, et al., *Appl. Surf. Sci.* **258**, 1328 (2011).
11. V.M. Ng, M. Xu, et al., *Thin Solid Films* **506-507**, 283 (2006).
12. N.V. Novicov, M.A. Voronkin, et al., *Diamond Related Mater.* **1**, 580 (1992).
13. C. Uslu, B. Park, D.B. Poker, *J. Electron. Mater.* **25**, 23 (1996).
14. Y. Liu, X. Zhang, et al., *Thin Solids Films* **518**, 4363 (2010).
15. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** No 6, 1564 (1992).
16. I.V. Afanasyev-Charikin, M. Nastasi, *Surf. Coat. Technol.* **199**, 38 (2005).
17. X.B. Yan, B.K. Tay, et al., *Electrochem. Commun.* **8**, 737 (2006).
18. M. Xu, S. Xu, et al., *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 5463 (2006).
19. Ferreira, E. Fortunato, et al., *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1361 (2006).
20. D. Sarangi, R. Sanjinés, A. Karimi, *Thin Solid Films* **447-448**, 217 (2004).
21. W. Besling, A. Goossens, et al., *J. Appl. Phys.* **83**, 544 (1998).
22. N.I. Fainer, M.L. Kosinowa, Y.M. Romyantsev, *Russ. Chem. J.* **45** No 3, 101 (2001).
23. Y. Awad, M.A. El, et al., *Surf. Coat. Technol.* **204**, 539 (2009).
24. M.E Ramsey, E. Poindexter, et al., *Thin Solid Films* **360**, 82 (2000).
25. X.-C. Xiao, Ya-W. Li, et al., *Appl. Surf. Sci.* **156**, 155 (2000).
26. X. Peng, L. Song, et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 159 (2002).
27. Bendeddouche, R. Berjoan, et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 6147 (1997).
28. T.P. Smirnov, A. Badalyan, *VII ISTAPC*, 3 (2005).
29. K. Yamamoto, Y. Koga, S. Fujiwara, *Diamond Related Mater.* **10**, 1921 (2001).
30. S. Ma, B. Xu, et al., *Surf. Coat. Technol.* **202**, 5379 (2008).
31. A. Majumdar, G. Das, et al., *J. Electrochem. Soc.* **155** No 1, D22 (2008).
32. V.I. Ivashchenko, A.O. Kozak, O.K. Porada, et al., *Thin Solid Films* **569**, 57 (2014).