

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ДРУГИЕ ДВУМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 699+546

**А.К. Порада, В.И. Иващенко, Л.А. Иващенко, С.Н. Дуб,
В.О. Мороженко, И.И. Тимофеева, И.А. Косско**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03142

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ SiCN-ПЛЕНОК ИЗ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА

Ключевые слова: PECVD-метод осаждения, гексаметилдисилазан, пленки α -SiCN инфракрасные спектры поглощения, коэффициент трения

В работе исследовано влияние отжига при температурах 600, 800 и 1000 °С на структуру и механические свойства пленок SiCN, полученных методом осаждения из гексаметилдисилазана. Установлено, что аморфность пленок карбонитрида кремния сохраняется до 1000 °С. Изучение нанотвердости пленок, осажденных на монокристаллический кремний, показало, что с повышением температуры отжига имеет место незначительное понижение нанотвердости (на 10%) и модуля упругости (на 5%). Исследование характера межатомного взаимодействия методом инфракрасной спектроскопии свидетельствует об эффузии водорода при температуре отжига выше 600 °С. С возрастанием температуры отжига до 1000 °С окисление пленок усиливается. Трибологические испытания с использованием пирамидки Виккерса показали снижение коэффициента трения при повышении температуры отжига.

Введение

Аморфные пленки на основе системы Si–C–N (α -SiCN) используются в микроэлектронике в качестве пассивирующего слоя в солнечных элементах [1]. Огромный интерес представляют пленки SiCN в качестве износостойких покрытий, так как они обладают уникальными механическими свойствами [2–7]. Как правило, такие пленки получают методом плазменно-химического осаждения из газовой фазы (PECVD) из смеси CH_4 , SiH_4 и N_2 . Достаточно редкое использование в качестве исходного материала таких жидких прекурсоров, как метилтрихлоросилан, гексаметилдисилан и гексаметилдисилазан, привело к тому, что полученные из них пленки SiCN

© А.К. ПОРАДА, В.И. ИВАЩЕНКО,
Л.А. ИВАЩЕНКО, С.Н. ДУБ,
В.О. МОРОЖЕНКО,
И.И. ТИМОФЕЕВА,
И.А. КОССКО, 2010

практически не изучены. В предыдущих работах мы рассмотрели свойства SiCN-пленок, полученных из хлорсодержащего метилтрихлоросилана (МТХС, CH_3SiCl_3) [6] и бесхлористого гексаметилдисилана (ГМДС, $[\text{CH}_3]_6\text{Si}_2$) [7]. Поскольку бесхлористый и азотсодержащий гексаметилдисилазан (ГМДСЗ, $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$) является вполне технологичным и перспективным для промышленного применения реактивом, не требующим отдельной технологической линии поставки азота, мы откорректировали плазмохимический процесс под новый прекурсор и исследовали полученные пленки после отжига при различных температурах. Поскольку мы не нашли в литературе данных о влиянии отжига на механические свойства SiCN-пленок, проведение такого эксперимента представляется целесообразным.

В работе приведены результаты исследования структурных и механических свойств аморфных SiCN-пленок, осажденных из ГМДСЗ и отожженных при разных температурах (T_a). Пленки охарактеризованы с помощью рентгеновской дифрактометрии, оже-спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, наноиндентирования, тестов на царапание и оптического микропрофилометра.

Экспериментальная часть

Пленки α -SiCN осаждали методом PECVD на подложки из монокристаллического кремния из ГМДСЗ при следующих технологических параметрах: температура подложки $T_s = 350$ °C, отрицательный потенциал смещения на подложке $U_d = -200$ В, мощность ВЧ-генератора $P_w = 30$ Вт, расход рабочих газов (смеси водорода и пара ГМДСЗ) $F_{\text{H+ГМДСЗ}} = 20$ см³/мин, частота ВЧ-генератора 40,68 МГц, давление рабочего газа в реакторе $p_c = 0,2$ Тор.

Надо отметить, что использование ГМДСЗ упрощает процесс плазмохимического осаждения пленок SiCN: указанный прекурсор уже содержит азот, поэтому отпадает необходимость в его подведении в реакционную камеру и дозировании.

Толщину и шероховатость поверхности пленок оценивали с помощью оптического микропрофилометра «Микрон-альфа» (Украина). Толщина пленок составила $\sim 0,8$ мкм после одного часа осаждения.

Структуру отожженных α -SiCN-пленок исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Состав пленок оценивали с использованием оже-спектроскопии (JUMP-10S). Инфракрасные спектры получены на спектрографе «Infracum FT-801» (разрешение 2 см⁻¹). Наноиндентирование проводили на нанотвердомере «Nano Indenter G200». Адгезию пленок к основе и трибологические характеристики (коэффициент трения) исследовали путем царапания пленок алмазной пирамидкой Виккерса при постоянной скорости нагружения на приборе «Микро-гамма» (Украина).

Отжиг полученных пленок проводили при 600, 800 и 1000 °C на установке вакуумного напыления ВУП-5М при давлении 10^{-5} Тор. Продолжительность каждого отжига – 2 ч.

Результаты исследований

Изучение структуры неотожженных SiCN-пленок на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М показало, что все пленки имели аморфную структуру. Отожженные образцы также были аморфными: повышение температуры отжига вплоть до 1000 °C не приводило к кристаллизации их структуры.

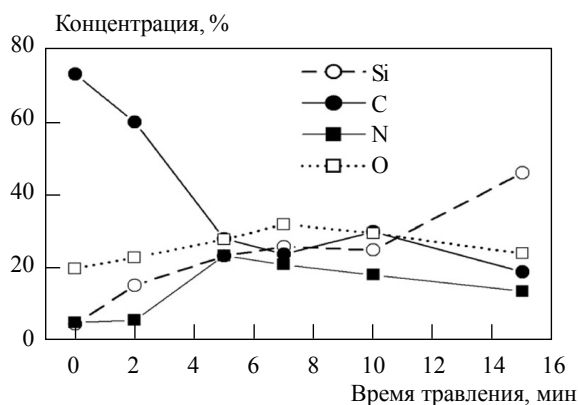


Рис. 1. Оже-состав пленок по толщине

Состав неотожженной пленки по глубине приведен на рис. 1. Оже-исследования показали, что в объеме пленки содержится 17% азота, примерно по 30% кислорода и углерода и 25% кремния. Эти данные свидетельствуют о том, что, кроме углерода, азота и кремния, SiCN-пленки содержат значительное количество кислорода. Кислород специально не вводился в реакционную камеру, и его присутствие может быть объяснено адсорбцией со стенок камеры во время осаждения и окислением пленок на воздухе. Здесь также необходимо отметить, что основной прекурсор – гексаметилдисилазан – содержит водород, следовательно, пленки, осажденные при 350 °С, также будут содержать определенное количество водорода.

Анализ химических связей проводили по инфракрасным спектрам поглощения, полученным для пленок, отожженных при разных режимах (рис. 2). Данные рисунка указывают на присутствие двух основных зон поглощения – при ~835 см⁻¹ и 1010 см⁻¹. Более детальная картина инфракрасного поглощения в этих областях приведена на рис. 3. В таблице сведены результаты идентификации зон поглощения в SiCN-пленках по данным различных авторов. Сравним данные таблицы и результаты, представленные на рис. 2 и 3. Полоса поглощения при 835 см⁻¹ может быть приписана Si–C-колебаниям. Зоны при 880 см⁻¹ и 950 см⁻¹ обусловлены Si–N-колебаниями. Широкая полоса при 1010 см⁻¹ формируется несколькими типами колебаний – C–H_n, Si–O и C–N. Таким образом, основными связями в SiCN-пленках являются Si–C, Si–N, Si–O, C–N и C–H. Влияние отжига на колебательные спектры проявляется в усилении полосы поглощения при 1010 см⁻¹ и в смещении ее в сторону больших значений волновых чисел. Однако изменение интенсивности поглощения с возрастанием температуры отжига неравномерно. При T_a = 600 °С поглощение усиливается. При дальнейшем увеличении температуры отжига поглощение при 1010 см⁻¹ уменьшается, а затем при T_a = 1000 °С резко увеличивается. Такое изменение в инфракрасных спектрах пленок, отожженных при различных температу-

Таблица. Идентификация зон поглощения (см⁻¹) в инфракрасных спектрах поглощения SiCN-пленок по данным работ [1, 3, 8, 9]

Зона поглощения	Идентификация	Источник по списку
830–832	Si–C-растяжения и качания	[3]
900–940 870, 950	Si–N-растяжения	[3] [8]
1000–1030	Si–O-растяжения, C–N-качания, Si–CH _n -Si-изгиба	[3]
1000	C–H _n -растяжения	[1]
1040	Si–O-растяжения	[9]
900, 1050	C–N-растяжения	[9]

рах, может быть объяснено следующим образом. При отжиге при 600 °С происходит интенсивное разрушение Si–H-связей [10]. Освободившиеся атомы водорода образуют новые связи C–H [11]. В результате зона поглощения при 1010 см⁻¹ растет. При дальнейшем увеличении T_a до 800 °С происходит интенсивная эффузия водорода [11], что приводит к ослаблению C–H_n-колебаний и к уменьшению полосы при 1010 см⁻¹. При T_a = 1000 °С поглощение снова резко возрастает и смещается в сторону больших волновых чисел. В этом случае усиление поглощения мы связываем с возрастанием числа Si–O-связей, поскольку именно при этой температуре обнаружено интенсивное окисление пленок [12]. Мы также не исключаем усиления Si–N- и C–N-колебаний с увеличением температуры отжига. В частности, колено при 950 см⁻¹, которое обусловлено Si–N-колебаниями, становится более четким для пленки, отожженной при T_a = 1000 °С (рис. 3).

Результаты исследования нанотвердости (H) и модуля Юнга (E) пленок, отожженных при разной температуре, как функций глубины nanoиндентирования приведены на рис. 4. Для анализа характера изменения H и E в зависимости от температуры отжига мы представили эти величины на рис. 5 как функции T_a при индентировании на глубину 80 и 120 нм, что составляет 10% и 15% толщины пленок соответственно. Как видно, зависимость нанотвердости от глубины индентирования выходит на плато при на-

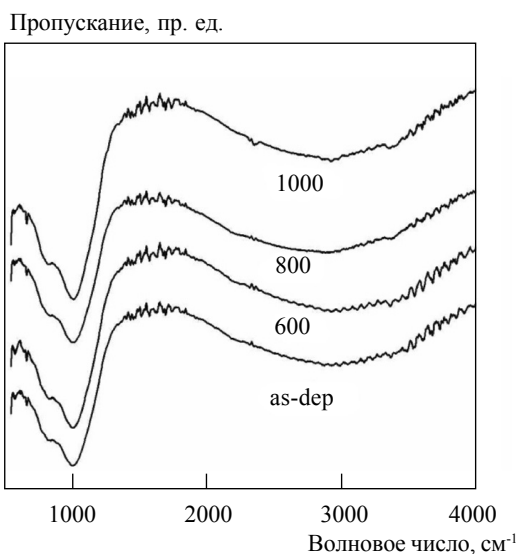


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения пленок α -SiCN, отожженных при 600, 800 и 1000 °С. Спектр неотожженной пленки обозначен как «as-dep»

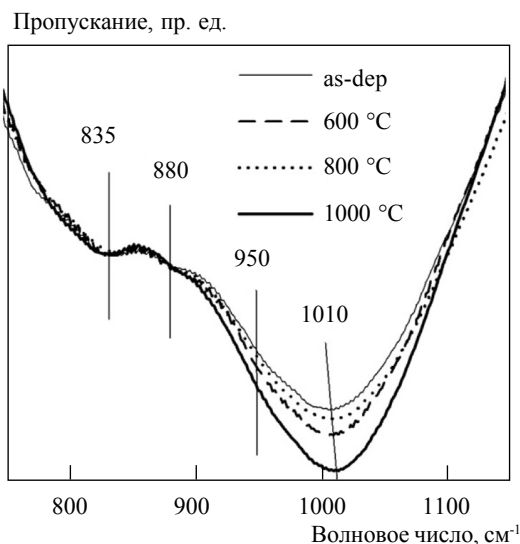


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения отожженных пленок α -SiCN в области 750–1150 cm^{-1} . Спектры совмещены по зоне 835 cm^{-1} . Цифрами обозначены положения зон поглощения в cm^{-1}

ноиндентировании на глубины более 80 нм. Упругий модуль плавно снижается с увеличением глубины наноиндентирования. Эти факты пока-

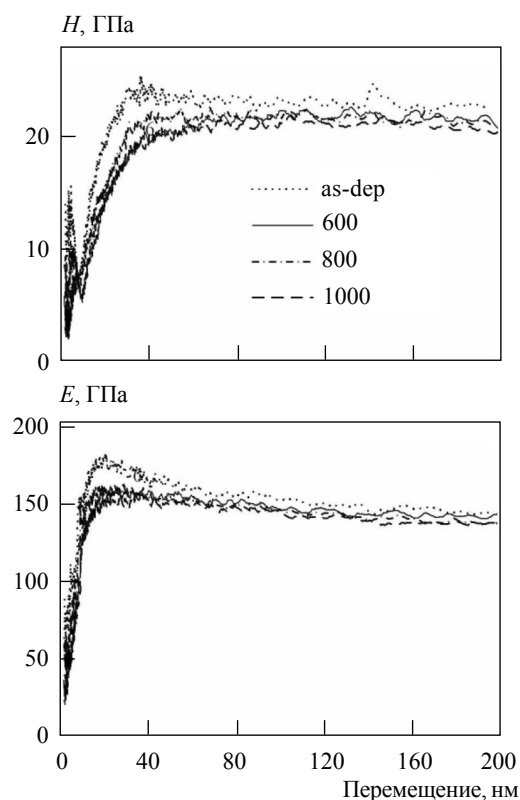


Рис. 4. Зависимость нанотвердости (H) и модуля Юнга (E) α -SiCN-пленок, отожженных при 600, 800 и 1000 °С, от глубины внедрения наноиндентора

зывают, что упругий модуль пленок более чувствителен к подложке, чем нанотвердость. Отжиг приводит к незначительному уменьшению H (на 11%) и E (на 5%) (рис. 5), что, по-видимому, связано со снятием внутренних напряжений пленок и их окислением при отжиге. Очевидно, незначительное снижение прочности пленок при окислении компенсируется уменьшением содержания водорода в пленках (поскольку присутствие водорода в пленке сильно снижает ее прочностные характеристики [13]), усилением Si–N- и C–N-связей. Таким образом, незначительное понижение механических характеристик аморфных SiCN-пленок при отжиге свидетельствует об их достаточно высокой термической стабильности.

Тестирование пленок для определения их адгезии к кремниевой подложке показало, что

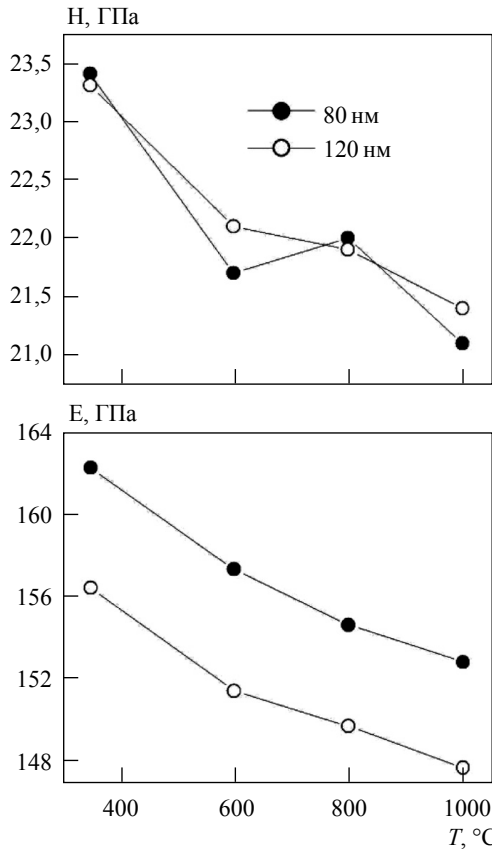


Рис. 5. Зависимость нанотвердости (H) и модуля Юнга (E), определенных при наноиндентировании на глубину 80 и 120 нм, от температуры отжига

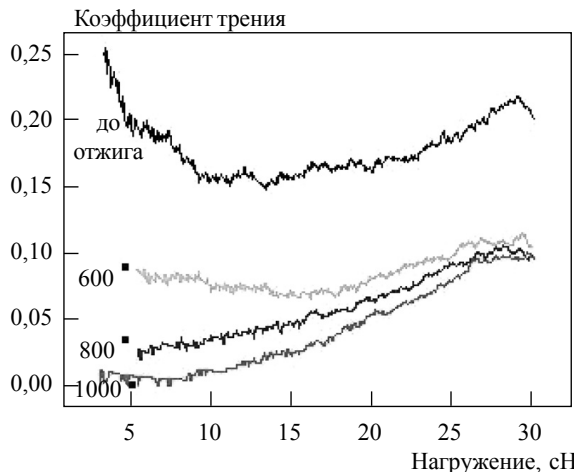


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от силы нагружения при различных температурах отжига. Нагружение дано в единицах сН (1 сН = 0,01 Н)

отжиг мало влияет на их адгезионные свойства – все пленки начинали отслаиваться при нагрузках более 0,3 Н. Результаты трибологических испытаний, проведенных с помощью прибора «Микрон-гамма» при царапании пленок алмазной пирамидкой Виккерса, представлены на рис. 6. Видно, что отжиг пленок приводит к снижению коэффициента трения. По-видимому, последнее связано с увеличением концентрации С–N-связей, которые, подобно С–С-связям, способствуют образованию твердой смазки на трущейся поверхности [5], но это является предметом дальнейшего изучения. Здесь уместно отметить, что коэффициент трения SiCN-пленок, определенный аналогичным образом в работе [5], составлял в среднем 0,06, что близко к значению коэффициента трения наших пленок.

Выводы

1. Аморфные SiCN-пленки осаждены методом PECVD из гексаметилдисилазана и отожжены при различных температурах.
2. Отжиг пленок приводит к незначительному их окислению и к эффузии водорода.
3. Отжиг пленок показал, что их механические характеристики остаются практически стабильными вплоть до 1000 °С. Это свидетельствует о высокой термической стабильности осажденных пленок.
4. Коэффициент трения пленок понижается при увеличении температуры отжига.
5. Данные пленки можно рекомендовать для использования в качестве термически стойких износостойких покрытий.

У роботі досліджено вплив відпалу за температур 600, 800 та 1000 °С на структуру й механічні властивості плівок SiCN, отриманих методом осадження з гексаметилдісілазану. Установлено, що аморфність плівок карбонітриду кремнію зберігається до 1000 °С. Вивчення нанотвердості плівок, осаджених на монокристалічний кремній, показало, що з підвищенням температури відпалу відбувається незначне зниження нанотвердості (на 10%) і модуля пружності (на 5%). Дослідження характеру міжатомної взаємодії методом інфрачервоної спектроскопії свідчить про ефузію водню при температурах відпалу, вищих за 600 °С. Із підвищенням температури відпалу до 1000 °С окиснення

плівок посилюється. Трибологічні випробування з використанням пірамідки Віккерса показали зниження коефіцієнта тертя при підвищенні температури відпалу.

Ключові слова: PECVD-метод осадження, гексаметилдисилазан, півки α -SiCN, інфрачервоні спектри поглинання, коефіцієнт тертя

The influence of annealing at temperatures 600, 800 and 1000 °C on the structural and mechanical properties of PECVD SiCN films obtained from hexamethyldisilazane is investigated. It was established that the amorphous structure of the films was preserved up to 1000 °C. The investigations of the mechanical properties of the annealed films showed that nanohardness and elastic modulus decreased by 10% and 5%, respectively, with increasing annealing temperature. The studies of the bonding picture by infrared absorption spectroscopy indicate efusion of hydrogen at annealing temperatures higher 600 °C. An increase of annealing temperature up to 1000 °C enhances film oxidation. The tribological investigations based on scratch tests showed that the friction coefficient of the films decreased as annealing temperature was raised.

Keywords: PECVD, hexamethyldisilazane, α -SiCN films, infrared absorption spectra, friction coefficient

1. Bullot J., Schmidt M.P. Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys // Phys. Stat. Sol. B. – 1987. – **143**. – P. 345–418.
2. Hardness and stiffness of amorphous $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ chemical vapor deposited coatings / A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Beche, R. Hillel // Surf. Coat. Technol. – 1999. – **111**. – P. 184–190.
3. Hydrogenated silicon carbon nitride films obtained by HWCVD, PA-HWCVD and PECVD technique / Ferreira I., Fortunato E., Vilarinho P. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – **352**. – P. 1361–1366.
4. Thermal plasma chemical vapor deposition of superhard nanostructured Si–C–N coatings / Wagner N.J., Cordill J., Zajickova L. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2005. – **880E**. – P. BB2. 10. 1/O3. 10. 1–5.
5. Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD / Jedrzejowski P., Cizek J., Amassian A. et al. // Thin Solid Films. – 2004. – 447–448. – P. 201–207.
6. Тверді плазмохімічні покриття на основі карбонітриду кремнію / Івашенко Л.А., Івашенко В.І., Порада О.К. та ін. // Порошкова металургія. – 2007. – **11–12**. – С. 35–42.
7. Порівняльні дослідження плазмохімічних плівок SiCN, отриманих із різних прекурсорів / Івашенко Л.А., Івашенко В.І., Порада О.К. та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – 7, № 3. – С. 867–875.
8. Afanasyev-Charkin I.V., Nastasi M. Hard Si–C–N films with tunable band gap produced by pulsed glow discharge deposition // Surf. Coat. Technol. – 2004. – **186**. – P. 108–111.
9. SiCN thin films prepared at room temperature by r.f. reactive sputtering / Wu X.C., Cai R.Q., Yan P.X. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2002. – **185**. – P. 262–266.
10. Magafas L. The effect of thermal annealing on the optical properties of α -SiC:H films // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – **238**. – P. 158–162.
11. Annealing effects on near stoichiometric α -SiC:H films / Neto A.L.B., Camargo Jr.S.S., Carius R. et al. // Surf. Coat. Technol. – 1999. – **120–121**. – P. 395–400.
12. Annealing effects of highly homogeneous α - $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$:H / Prado R.J., D’Addio T.F. Fantini M.C.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – **330**. – P. 196–215.
13. Amorphous and Microcrystalline Silicon Carbide: Materials and Applications, ed. By L. Calcagno, A. Hallen, R. Martins and W. Skorupa (Elsevier, Amsterdam, 2001), 508 p.