

PACS numbers: 07.35.+k, 62.20.Qp, 68.35.Ct, 68.35.Np, 81.15.Gh, 81.40.Pq, 81.70.Pg

Порівняльні дослідження плазмохемічних плівок SiCN, одержаних із різних прекурсорів

Л. А. Іващенко, В. І. Іващенко, О. К. Порада, М. В. Карпець,
О. О. Бутенко, І. М. Закієв

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

Виконано дослідження впливу природи прекурсору на основні фізичні і трибологічні характеристики плівок SiCN, одержаних методом газозафазового осадження, активованого височастотною плазмою (PECVD). Для порівняння обрано такі рідкі вихідні матеріали, як метилтрихлорсилан (МТХС) і гексаметилдісилан (ГМДС). Вивчено вплив природи прекурсору на фазовий склад, характер міжатомової взаємодії, а також проаналізовано зносостійкість, коефіцієнт тертя при дряпанні діамантовою пірамідкою плівок SiCN, адгезію і шорсткість поверхні плівок. Встановлено, що структура плівок (наноструктура МТХС-плівок і аморфність ГМДС-плівок) суттєво впливає на зносостійкість покриттів SiCN. Аморфні ГМДС-плівки мають у 2 рази нижчу зносостійкість, ніж нанокристалічні МТХС-плівки. Дослідження коливань зв'язків у ГМДС- і МТХС-плівках на основі аналізу інфрачервоних спектрів (FTIR) показало кореляцію між посиленням зв'язків Si–C в плівках і трибологічними характеристиками. Припускається, що наявність хлору в МТХС-плівках впливає на зниження шорсткості поверхні і пониження коефіцієнту тертя.

Comparative analysis of physical and tribological properties of PECVD SiCN films deposited using different precursors, namely, methyltrichlorosilane (MTCS) and hexamethyldisilane (GMDS) is performed. An influence of precursor nature on phase composition, character of interatomic interaction, and tribological properties are analyzed. The wear resistance, friction coefficient, adhesion, and roughness of SiCN films are investigated using ball-on-plane and scratch tests. As shown, the film structure (nanostructure of MTCS films and amorphous structure of GMDS films) essentially influences wear resistance of SiCN coatings. As revealed, the amorphous GMDS films possess twice-lower wear resistance as compared to that of nanocrystalline MTCS films. Investigation of vibrational bonds in the films (that is based on the analysis of infrared absorption spectra—FTIR) shows that strengthening of Si–C bonds in films correlates with their tribological properties. As sup-

posed, the presence of chlorine in MTCS films influences on reduction of surface roughness and friction coefficient.

Проведены исследования влияния природы прекурсора на основные физические и трибологические характеристики пленок SiCN, полученных методом газофазового осаждения, активированного высокочастотной плазмой (PECVD). Для сравнения выбраны такие жидкие исходные материалы, как метилтрихлорсилан (МТХС) и гексаметилдисилан (ГМДС). Изучено влияние природы прекурсора на фазовый состав и характер межатомного взаимодействия, а также проанализированы износостойчивость, коэффициент трения при царапании бриллиантовой пирамидкой пленок SiCN, адгезия и шершавость поверхности пленок. Установлено, что структура пленок (наноструктура МТХС-пленок и аморфность ГМДС-пленок) существенно влияет на износостойчивость покрытий SiCN. Аморфные ГМДС-пленки имеют в 2 раза низшую износостойчивость, чем нанокристаллические МТХС-пленки. Исследование колебаний связей в ГМДС- и МТХС-пленках на основе анализа инфракрасных спектров (FTIR) показало корреляцию между усилением связей Si-C в пленках и трибологическими характеристиками. Предполагается, что наличие хлора в МТХС-пленках влияет на снижение шершавости поверхности и понижение коэффициента трения.

Ключові слова: метилтрихлорсилан, гексаметилдисилан, плівки нанокристалічного карбонітриду кремнію, зносостійкість, коефіцієнт тертя.

(Одержано 24 січня 2009 р.)

1. ВСТУП

Зносостійкі плівки карбонітриду кремнію (SiCN) викликають неабиякий інтерес широкого загалу дослідників завдяки високим механічним і напівпровідниковим властивостям [1–6]. Аналіза літературних даних [1–6] показує, що в процесах плазмохімічного осадження для одержання SiCN плівок такі рідкі прекурсори, як метилтрихлорсилан (МТХС, CH_3SiCl_3) і гексаметилдисилан (ГМДС, $[\text{CH}_3]_6\text{Si}_2$) використовуються вкрай рідко. Зважаючи на те, що гексаметилдисилан на відміну від метилтрихлорсилану не містить хлору, цікаво було б порівняти властивості ГМДС- і МТХС-плівок, одержаних PECVD методом при аналогічних основних параметрах осадження.

В роботі ми наводимо результати порівняльних досліджень SiCN плівок, осаджених із гексаметилдисилану (плівки не містять хлору) і метилтрихлорсилану (згідно Оже-аналізу наявність хлору в цих плівках становить до 3 ат.%), одержаних газофазовою методом осадження, активованим високочастотною плазмою (PECVD). Плівки охарактеризовано за допомогою Рентгенової дифрактометрії, інфрачервоної спектрометрії, Рентгенової фотоелектронної спектрометрії, тестів з дряпання, куля-шліф тестів і оптичного профілометра.

2. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки SiCN осаджували методом PECVD на підкладки із монокристалічного кремнію із МТХС і ГМДС в умовах, подібних до тих, що описані в попередній нашій роботі [6]. Зокрема, осадження здійснювалось при потоках азоту F_N , який змінювався від 0 до 10 см³/хв і температурах підкладки ($T_s = 350\text{--}400^\circ\text{C}$), при частоті ВЧ генератора 40,67 МГц. Робоча газова суміш — МТХС або ГМДС, N₂ і H₂. Зміщення на підкладці –150 В забезпечувалося 5,27 МГц генератором. Товщина, шорсткість поверхні покриттів оцінювалися оптичним мікропрофілометром «Мікрон-альфа». Товщина плівок становить 0,2–0,7 мкм. Структура і характер зв'язків вивчені з використанням Рентгенової дифракції (XRD), ДРОН-2. Аналіза хемічних зв'язків відбувалася за ІЧ спектрами (спектрометр Ft-801). Деталі трибомеханічних досліджень описані в роботі [6]. Ми лише зазначаємо, що коефіцієнт зносу покриттів оцінювався із куля-шліф (salowear) тестів (вивчення кратерів зносу після оброблення кулею-шліфом в присутності діамантової суспензії 0,1 мкм). Адгезія і коефіцієнт тертя оцінювалися за тестами дряпання (scratch tests) на приладі «Мікрон-гамма» (Україна).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

XRD дослідження плівок SiCN, одержаних з ГМДС, показали, що вони є рентгеноаморфними. В той же час дифракційний спектр МТХС плівки, осадженої за аналогічних умов (температура підкладки, потоки азоту, потенціал зміщення на підкладці), має невеликі піки, котрі можна пов'язати з нанокристалітами різних політипів. Дифракційний спектр МТХС плівки представлено на рис. 1. Порівняння рентгенограм покритих і непокритих підкладок дало можливість виявити додатковий невеликий пік при $2\Theta \sim 44^\circ$ на рентгенограмах підкладок з SiCN покриттям. Пік чітко видно на рентгенограмах SiCN покриттів, осаджених при $F_N = 3\text{--}5$ см³·хв⁻¹. Цей рефлекс відповідає міжплощинній віддалі $d \sim 2,052$ Å. Експериментальні і теоретичні величини d , знайдені із аналізу SiCN покриттів [7], є близькими до 2,052 Å, і становлять 2,07 Å і 2,06 Å, відповідно. Вони відповідають дифракції (210) β -C₃N₄ [050-1249]. Пік може бути також приписаний до (006) 5H-SiC ($d = 2,050$ Å) [042-1360], (021) Si₅C₃ ($d = 2,024$ Å) [050-1349]. Окрім цього, збільшення інтенсивності рефлексу при $2\Theta = 33^\circ$ на рентгенограмах плівок в порівнянні з рентгенограмою підкладки, може вказувати на формування α -SiC кристалітів [089-2213]. Зважаючи на ці дані, ми допускаємо, що піки біля 33° і 44° можуть вказувати на формування кристаліків β -C₃N₄, SiC в аморфній матриці SiCN. Розмір кристаліків, оцінений згідно формули Шерера для піку біля 44° , дорівнює приблизно 4,2 нм. Оскільки наша ідентифікація піків неоднозначна,

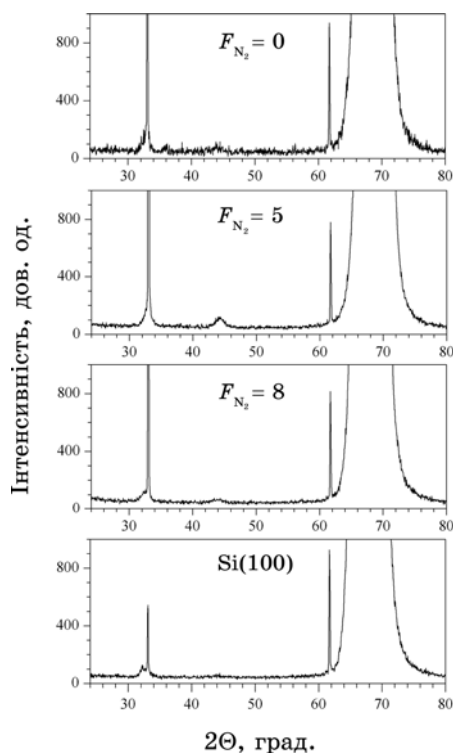


Рис. 1. XRD-спектри МТХС-плівки, осаджених при $F_N = 0, 5$ і $8 \text{ см}^3/\text{хв.}$, в порівнянні із спектром підложжя Si(100).

для остаточних висновків необхідні додаткові дослідження, наприклад, вивчення Раманових спектрів. Такі дослідження планується провести найближчим часом.

Інфрачервоні спектри вбирання SiCN покриттів наведені на рис. 2. Вони чітко демонструють наявність Si–C-зв'язків біля 770 см^{-1} [6, 8]. Si–N коливання (870 см^{-1} , 950 см^{-1}) дають також свій внесок у ширину зони вбирання [8]. Ймовірно, що в інфрачервоних спектрах SiCN покриттів, коливальні моди, що відносяться до різних C–N зв'язків, локалізовані в межах $1020\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ [8]. Si–O-коливання локалізовані біля 1040 см^{-1} [8]. Широка зона біля 3350 см^{-1} утворена N–H, або H–O коливаннями [8]. Таким чином, із рис. 2 видно, що помірні потоки азоту, котрі відповідають $\sim 8 \text{ см}^3/\text{хв.}$ для ГМДС-покриттів та $\sim 5 \text{ см}^3/\text{хв.}$ для МТХС покриттів сприяють посиленню Si–C-зв'язків, що підтверджується збільшенням інтенсивності Si–C-коливань. Для МТХС покриттів при подальшому збільшенні потоку азоту інтенсивність Si–C зони зменшується, натомість коливання при 1000 см^{-1} посилюються. Окрім цього, у спектрах вбирання з'являється широка зона N–H, H–O коливань (рис. 2, б). Ми допускаємо, що при великих

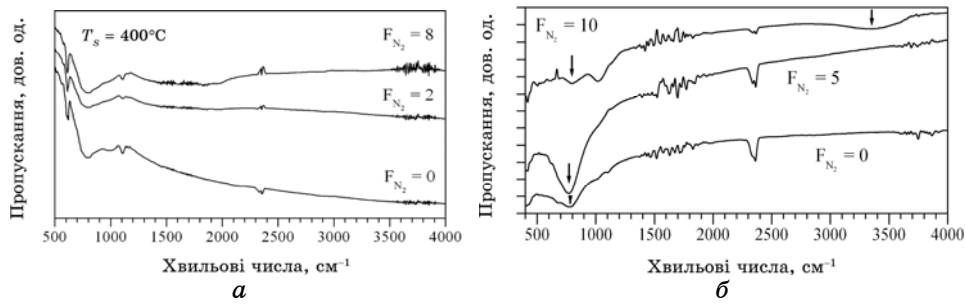


Рис. 2. Фур'є-перетвір інфрачервоних спектрів вбирання (FTIR) ГМДС- (а) і МТХС- (б) SiCN-плівок, осаджених за різних потоків азоту F_{N_2} .

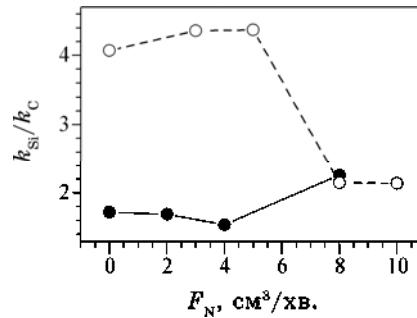


Рис. 3. Коефіцієнт зносостійкості відносно кремнійового підложжя ГМДС-плівок (темні кружальця) та МТХС-плівок (світлі кружальця) як функція швидкості потоку азоту F_{N_2} .

потоках азоту, інтенсивне бомбардування спричиняє утворення рихлої структури, котра після витримки на повітрі сильно адсорбує кисень.

Підсумовуючи результати рентгеноструктурних досліджень та дані за інфрачервоними спектрами, ми дійшли висновку, що SiCN покриття, одержані із МТХС і ГМДС, насичені азотом є аморфними. В той же час МТХС-покриття, осаджені при $F_{N_2} \sim 3-5$ см³/хв., можна розглядати як нанокристалічні.

Встановлено, що підвищення швидкості потоку азоту до певних значень при осадженні покриттів сприяє посиленню Si-C зв'язків. За таких умов слід очікувати поліпшення механічних властивостей, зокрема зносостійкості. Дійсно, із рис. 3, де наведені результати куля-шліф тестів обох типів покриттів, видно, що зносостійкість покриттів відносно кремнійової підкладки максимальна для покриттів, котрі мають найчіткішу Si-C зону вбирання в інфрачервоних спектрах (рис. 2).

Окрім зв'язків, очевидно на абразивну зносостійкість SiCN по-

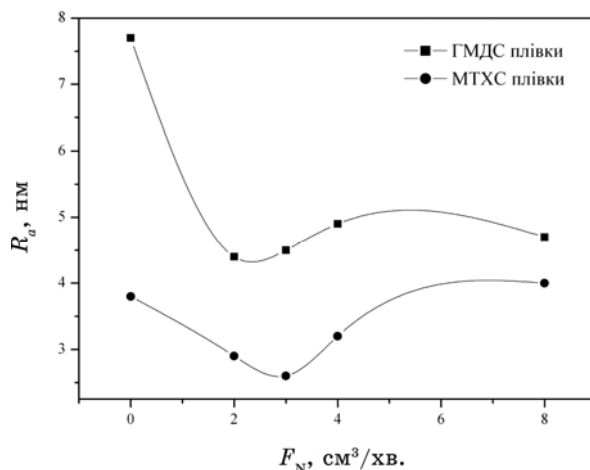


Рис. 4. Шерсткість поверхні R_a залежно від потоків азоту ГМДС-плівки і МТХС-плівки.

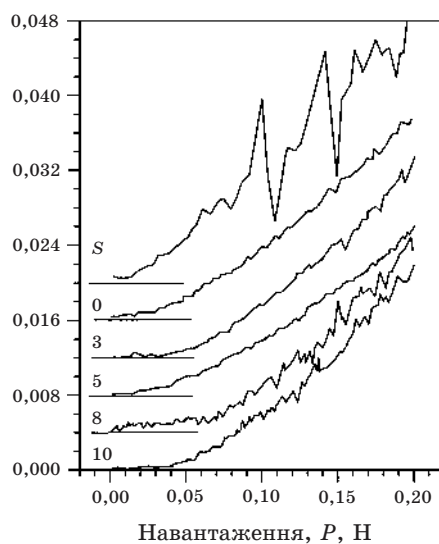


Рис. 5. Результати тестів дряпання пірамідкою Віккерса МТХС-SiCN-покривів. Коефіцієнт тертя оцінювався в адгезійній області навантажень (коли плівка не відшаровувалась).

криттів також має вплив їх мікроструктура.

Максимальну зносостійкість мають МТХС плівки, одержані при $F_N = 4-5 \text{ см}^3/\text{хв.}$, які згідно рентгенографічним дослідженням повинні бути нанокристалічними (рис. 1). Зносостійкість аморфних ГМДС-SiCN-покривів приблизно в два рази нижча, ніж зносостій-

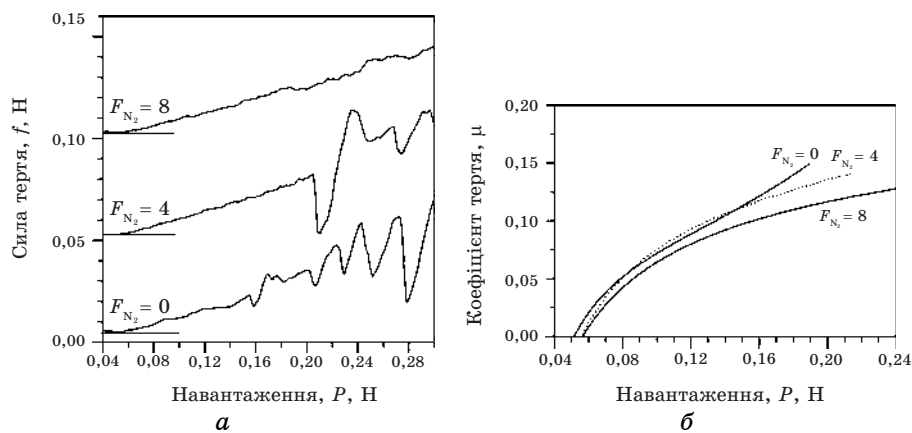


Рис. 6. Результати тестів дряпання пірамідкою Віккерса ГМДС-SiCN-покриттів.

кість МТХС-покриттів. Як зазначалось раніше, деяке підвищення зносостійкості ГМДС-покриттів зі збільшенням потоку азоту можна приписати зміцненню Si-C зв'язків.

Шорсткість покриттів як функція потоку азоту показана на рис. 4. Результати трибологічних тестів показані на рис. 5 і 6. Ми допускаємо, що наявність хльору в плівках є визначальним фактором як для зниження шорсткості поверхні, так і для зниження коефіцієнту тертя SiCN покриттів: ці характеристики найнижчі в хльоромістких МТХС покриттях.

Пояснення цьому явищу дано в дослідженнях впливу хльору на коефіцієнт тертя TiN плівок [9]. Автори [9] показали, що підвищення вмісту хльору в плівках від 0 до 3 ат.% сприяє зниженню коефіцієнта тертя і шорсткості поверхні. Аналогічні висновки зроблені в роботі [10], де показано, що оброблення SiC у хльорі також сприяє зниженню коефіцієнта тертя. Ми також не виключаємо, що покращення триботехнічних характеристик МТХС плівок у порівнянні з такими ГМДС плівок може бути викликано наявністю нанокристалічних утворень в МТХС плівках (рис. 1).

Результати досліджень на дряпання (scratch tests) (рис. 5, а) свідчать, що МТХС-плівки SiCN мають достатньо високу адгезію до підкладки у порівнянні з когезійними властивостями поверхні субстрату. Якщо порівняти адгезійні властивості з плівками, одержаними з ГМДС (рис. 6, а), то до величини нормального навантаження $P = 0,20$ Н відшарування плівок теж не спостерігається. Однак при відсутності азотування ($F = 0$), тобто для карбідокремнієвих (SiC) плівок, адгезія плівок ГМДС нижча. Відшарування тут відбувається вже при $P = 0,16$ Н.

Аналіза кратерів, утворених в результаті куля-шліф тестів, за до-

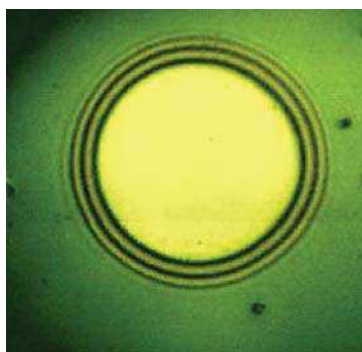


Рис. 7. Фотографія кратера, утвореного мікроабразивним обробленням ГМДС-покриття (куля-шліф).

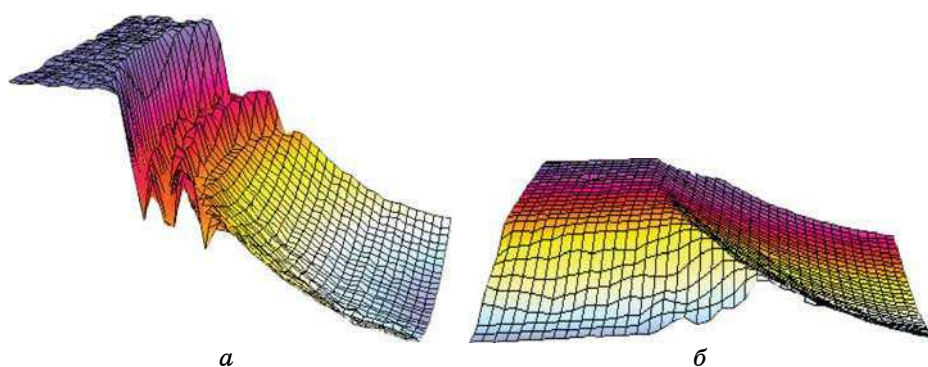


Рис. 8. Мікрорельєф поверхні кратера зносу SiCN ГМДС-покриття (а) і МТХС-покриття (б).

помогою оптичного мікроскопу показала, що ГМДС-плівки мають багатшарову структуру у вигляді темних і світлих шарів, котрі чергуються. Типове фото кратера ГМДС-плівок показано на рис. 7.

Сканування кратерів за допомогою оптичного профілометра «Мікрон-альфа», показало, що мікроабразивний знос ГМДС-покриття відбувається нерівномірно з утворенням ступневої структури по глибині кратера зносу. Це добре видно з рис. 8, де наведені результати профілювання кратера на ГМДС покритті. Можна припустити, що м'якші темні шари обробляються легше, утворюючи вм'ятини, а світлі утворюють опуклості, тому що твердіші. Це може свідчити про складний процес плівкоутворення: плівка осаджується нерівномірно, імпульсивно, утворюючи багатшарову структуру, кожний шар якої має різні механічні властивості.

На відміну від ГМДС-покриття, плівки, осаджені з МТХС зношуються рівномірно (рис. 8, б).

4. ВИСНОВКИ

Рентгенографічні дослідження показали, що плівки, одержані із ГМСД при обраних параметрах осадження є аморфними, тоді як МТХС плівки, одержані в аналогічних умовах, при потоках азоту $F_N \sim 3-5 \text{ см}^3/\text{хв.}$ можуть бути ідентифіковані як нанокристалічні.

В цілому ГМСД плівки демонструють нижчу зносостійкість, ніж МТХС плівки. Найвищу абразивну зносостійкість показують саме наноструктуровані МТХС покриття.

Дослідження коливань зв'язків в SiCN плівках на основі аналізу інфрачервоних спектрів вбирання (FTIR), надало можливість встановити кореляцію між посиленням Si-C зв'язків у плівках і підвищенням зносостійкості покриттів.

Допускається, що наявність хльору в МТХС плівках спричиняє зниження шорсткості поверхні. Ймовірно, цей факт є визначальним і для зниження коефіцієнта тертя хльоромістких плівок в порівнянні з ГМДС плівками, де хльор відсутній.

Плазмохімічне розвинення ГМДС здійснюється імпульсним чином, утворюючи багатошарове покриття SiCN за рахунок чергування щільних і нещільних шарів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Beche, T. Merle-Mejean, S. Schamm, V. Serin, G. Taillades, A. Pradel, and R. Hillel, *J. Appl. Phys.*, **81**: 6147 (1997).
2. A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Beche, and R. Hillel, *Surf. Coat. Technol.*, **111**: 184 (1999).
3. I. Ferreira, E. Fortunato, P. Vilarinho, A. S. Viana, A. R. Ramos, E. Alves, and R. Martins, *J. Non-Cryst. Solids.*, **352**: 1361 (2006).
4. N. J. Wagner, J. Cordill, L. Zajickova, W. W. Gerberich, and J. V. R. Heberlein, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **880E**: BB2.10.1/O3.10.1-5 (2005).
5. P. Jedrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J. E. Klemberg-Sapieha, J. Vlcek, and L. Martinu, *Thin Solid Films*, **447-448**: 201 (2004).
6. Л. А. Іващенко, В. І. Іващенко, О. К. Порада, С. М. Дуб, П. Л. Скринський, М. В. Ушаков, М. В. Капець, А. І. Стегній, Л. А. Грішнова, *Порошковая металлургия*, **11/12**: 35 (2007).
7. K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, I. C. Wu, *Phys. Rev. B.*, **49**: 5034 (1994).
8. X. B. Yan, B. K. Tay, G. Chen, and S. R. Yang, *Electrochem. Commun.*, **8**, 737 (2006).
9. E. Badisch, M. Stoiber, G. A. Fontalvo, and C. Mitterer, *Surface and Coatings Technology*, **174-175**: 450 (2003).
10. H.-J. Choia, H.-T. Baea, J.-K. Leeb, B.- C. Nac, M. J. McNallan, and D.-S. Lima, *Wear*, **266**: 214 (2009).