

PACS numbers: 61.43.Dg, 62.20.de, 62.20.Qp, 68.55.J-, 68.60.-p, 78.30.Ly, 81.15.Gh

Вплив умов осадження і відпалу на нанотвердість аморфних Si–C–N-плівок

О. К. Порада

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Наведено експериментальні результати по тонких Si–C–N-плівках, одержаних плазмохімічним методом із гексаметилдісилазану. Досліджено вплив потужності високочастотного газового розряду, кількості доданого до реактивної суміші азоту, зміщення на підкладкотримачеві, температури підкладкотримача та додаткового вакуумного відпалу на властивості плівок. Встановлено, що до зміни умов осадження найбільш чутливими виявилися нанотвердість (H) та модуль Юнга (E) плівок. Із параметрів осадження найбільший вплив на величини H та E створюють температура підкладкотримача та зміщення на ньому. Збільшення кількості доданого азоту, зміщення та температури підкладкотримача сприяє підвищенню значень H та E , що пов'язане з ростом чисельності Si–C- і Si–N-зв'язків. При нарощуванні потужності розряду — усе навпаки: H і E зменшуються завдяки переважаючому впливу Si–O-зв'язків. За всіх умов осадження формується аморфна структура плівок, шерсткість поверхні яких порівнянна з шерсткістю поверхні кремнієвої підкладки. Високотемпературний відпал у вакуумі до 1000°C не впливає помітно на структуру, морфологію поверхні та величини H і E плівок.

The results for Si–C–N films deposited by a plasma-chemical method using hexamethyldisilazane as a main precursor are reported. The influence of discharge power, an amount of added nitrogen, substrate bias, substrate temperature, and annealing on film properties is investigated. As revealed, nanohardness (H) and Young's module (E) are the most sensitive to substrate temperature and substrate bias. An increase of most deposition parameters leads to increasing both H and E due to an enhancement of the Si–C and Si–N bonds. On the contrary, H and E decrease with increasing discharge power mostly because of formation of Si–O bonds. The deposited films are amorphous, and their surface roughness is comparable to the surface roughness of silicon substrates. Annealing in vacuum does not affect significantly on the structure, surface morphology, and values of H and E .

Приведены экспериментальные результаты по тонким Si–C–N-плёнкам,

полученным плазмохимическим методом из гексаметилдисилазана. Исследовано влияние мощности ультравысокочастотного газового разряда, количества прибавленного к реактивной смеси азота, смещения на подложкодержателе, температуры подложкодержателя и дополнительного вакуумного отжига на свойства плёнок. Установлено, что к изменению условий осаждения наиболее чувствительными оказались нанотвёрдость (H) и модуль Юнга (E) плёнок. Из параметров осаждения наибольшее влияние на величины H и E оказывают температура подложкодержателя и смещение на нём. Увеличение количества прибавленного азота, смещения и температуры способствует повышению значений H и E , что связано с ростом численности Si–C- и Si–N-связей. При увеличении мощности — всё наоборот: H и E уменьшаются при преобладающем влиянии Si–O-связей. При всех условиях осаждения формируется аморфная структура плёнок, шероховатость поверхности которых сравнима с шероховатостью поверхности кремниевой подложки. Высокотемпературный отжиг в вакууме до 1000°C не влияет заметно на структуру, морфологию поверхности и величины H и E плёнок.

Ключові слова: плівка Si–C–N, плазмохімічний метод, гексаметилдісилазан, параметри осадження, нанотвердість.

(Отримано 2 березня 2015 р.)

1. ВСТУП

Si–C–N-системи у вигляді тонких плівок привертають велику увагу матеріалознавців, про що свідчить значна кількість методів їх одержання [1, 2–4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Плівки Si–C–N можна використовувати як зміцнювальні або захисні завдяки їхнім винятковим фізико-механічним властивостям [12, 13]. До того ж тонкоплівковий a -Si–C–N:H є перспективним напівпровідником із технологічно керованою шириною забороненої зони [5].

Традиційно плівки Si–C–N одержують методом газозафазного хімічного осадження (CVD). Висока температура процесу ($\cong 1200^\circ\text{C}$) обмежує асортимент підкладок, а використовуваний вибухонебезпечний прекурсор силан ускладнює технологію [1]. Фізичні методи осадження (PVD), частіше магнетронне розпорошення із твердотільних мішеней за низьких ($\cong 300^\circ\text{C}$) температур підкладки, дають напружені і нерівномірні за товщиною плівки [14]. Певною альтернативою тим методам може слугувати плазмохімічне осадження (PECVD) [3] з безпечних і доступних летких рідинних прекурсорів, а особливо з тих, що містять у молекулі разом Si, C і N. Це, в основному, силазани (гексаметилдісилазан ($\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$) і гексаметилциклотрисилазан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$), в молекулах яких співвідношення N до Si $[\text{N}]/[\text{Si}]$ становить 0,5 і 1,0 відповідно, що може бути недостатнім для синтезу плівок з хімічним складом, близьким, наприклад, до нітриду кремнію ($[\text{N}]/[\text{Si}] = 1,33$) без додаткового введення азоту в

реакційну суміш [15]. Особливістю плазмохімічних технологій є використання радіочастотного (РЧ) газового розряду, який є ефективним активатором процесу осадження. Крім того, на плазмохімічних установках, в яких задіяні два РЧ-генератори, підкладкотримач знаходиться під потенціалом зміщення, величину якого можна регулювати до технологічно сприятливих малих значень.

Однією з найважливіших механічних характеристик тонкої плівки є її твердість. Як правило, плівки Si-C-N проявляють високу, але залежну від сформованої структури твердість. Для аморфних гідрогенізованих плівок вона є найнижча і складає величину 11–16 ГПа [3, 16, 17]. Найвищі значення нанотвердості одержано для кристалізованих CVD (до 27–38 ГПа) [18, 1] і PVD (25–40 ГПа) [19, 20] плівок. Модуль Юнга осаджень сягає 289 ГПа [18, 1]. Але найчастіше в літературі зустрічаються значення H і E в межах 18–25 ГПа і 110–200 ГПа, відповідно. Хімічний зв'язок у таких плівок здійснюється, головним чином, через Si-N-, Si-C-, C-C- і C-N-взаємодію [18, 1, 17, 3]. Виявлено також Si-O зв'язки. Велике значення у формуванні твердості Si-C-N-плівок має поєднання сукупності різних технологічних чинників при їх одержанні. Зважаючи на велику кількість різноманітних методів осадження Si-C-N-плівки, дуже важливо було б розуміти, як впливають параметри осадження, що презентують даний метод, на твердість одержуваного плівкового матеріалу. У більшості робіт, присвячених вивченню впливу умов осадження, як правило, аналізують роль одного з параметрів технологічного процесу при зафіксованих інших [21, 15]. Слід зазначити, що при плазмохімічному осадженні на характер зростання плівки по-різному впливає близько десяти лише врахованих параметрів, однак найвиразнішими з них є лише чотири. Поряд зі зміщенням та потужністю газового розряду, які по суті презентують плазмохімічний метод, важливими залишаються також ті параметри, які перейшли у спадок від методу CVD, а саме: температура підкладкотримача та хімічний склад газової реактивної суміші. Важливою експлуатаційною характеристикою тонкої, а особливо аморфної плівки є стабільність у часі її структури та властивостей, яку можна виявити через спеціальне температурне навантаження. У зв'язку з цим, метою цієї роботи було визначити вплив кожного із вищезазначених чинників, а також додаткового високотемпературного відпау на твердість, модуль Юнга та інші властивості Si-C-N-плівок.

Виконана робота пов'язана з пошуком ефективної плазмохімічної технології для одержання стабільних Si-C-N-плівок з високою твердістю та модулем Юнга із безпечного та доступного прекурсору.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки для дослідження одержувались на лабораторній плазмохі-

мічній установці (ПХУ), змонтованій на базі вакуумного універсального поста ВУП-5. В конструкції реактора ПХУ закладено певне розмежування зони активації реагентної суміші плазмою, запальною УВЧ-генератором у 40,68 МГц, та зони керування енергією і потоком йонів на підкладкотримач за рахунок утворення на ньому потенціалу негативного зміщення окремим РЧ-генератором.

Хімічний склад газу реактивної суміші змінювали через порційне додавання азоту. Межі регулювання технологічних параметрів обумовлені технічними можливостями обладнання. В якості головного прекурсору був використаний рідинний гексаметилдісилазан (хімічна формула $C_6H_{19}NSi_2$), вироблений у Запорізькому підприємстві «Кремнійполімер». Потік водню, що транспортував пари гексаметилдісилазану із барботера в зону осадження, для всіх режимів був однаковий і склав величину $15 \text{ см}^3/\text{хв}$. Тиск суміші реактивних газів в реакторі та стабілізована температура барботера з прекурсором підтримувалися на рівні 0,2 Тор і 40°C відповідно.

Режими осадження зразків для дослідження представлено в табл.

Підкладками для одержання дослідних зразків слугували стандартні пластини із монокристалічного кремнію (c-Si) орієнтації (100). Робоча поверхня пластин має значення середньоквадратичної шерсткості $RMS \cong 0,4 \text{ нм}$, обчислену по полю $3 \times 3 \text{ мкм}$. Підкладки перед завантаженням до реактора піддавались очищенню в ультразвуковому диспергаторі. Безпосередньо в реакторі перед початком осадження проводилось короткострокове фінішне доочищення підкладки у водневій плазмі.

Тривалість кожного осадження для всіх режимів була однаковою і склала величину 60 хвилин.

Відпалювання осаджених плівок проводилося у вакуумі (10^{-5} Тор) на установці ВУП-5 при температурі 600, 800 та 1000°C . Тривалість кожного відпалювання — 2 години.

Товщина плівок визначалась на оптичному інтерференційному профілометрі «Мікрон-альфа». Для дослідження твердості осаджених та відпалених плівок було застосовано нанотвердомір G200, оснащений індентором Берковича. Мале ($\cong 10 \text{ мН}$) навантаження на індентор дозволяло нехтувати впливом менш твердої кремнієвої підкладки на достовірність результатів вимірювання. Нанотвердість та модуль Юнга за результатами наноіндентування розраховувалися за методикою Олівера та Фара [22]. Характерні хімічні зв'язки виявлялися за інфрачервоними (ІЧ) спектрами, одержаними при кімнатній температурі в межах хвильових чисел $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ на ІЧ-Фур'є-спектрометрі ФСМ 1202 ООО «Инфраспек». Для детального аналізу характерної широкої смуги поглинання проводилося розкладання її піку на гауссіянівські компоненти. Це уможливило визначити відносний внесок різних коливань у цей пік.

ТАБЛИЦЯ. Режими осадження Si-C-N-плівок на плазмохімічній установці.

№ осадження	Параметри осадження			$T_s, ^\circ\text{C}$
	$P_w, \text{Вт}$	$F_{(N)}, \text{см}^3/\text{хв.}$	$U_d, \text{В}$	
1	5	0,5	-200	400
2	15	0,5	-200	400
3	30	0,5	-200	400
4	60	0,5	-200	400
5	20	0	-200	400
6	20	1	-200	400
7	20	2	-200	400
8	20	4	-200	400
9	20	0,5	-5	400
10	20	0,5	-100	400
11	20	0,5	-150	400
12	20	0,5	-250	400
13	20	0,5	-200	40
14	20	0,5	-200	200
15	20	0,5	-200	300
16	20	0,5	-200	400

Примітка: P_w — потужність, що відбирається від УВЧ-генератора для підтримки стабільного газового розряду; $F_{(N)}$ — витрата азоту, доданого до реактивної суміші; U_d — напруга негативного зміщення на підкладкопримачеві; T_s — температура підкладкопримача.

Структурний аналіз робився на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М методом на відбиття в CuK_α -випромінненні. Морфологія поверхні досліджувалась на атомно-силовому мікроскопі «Nano-Scope IIIa Dimension 3000TM».

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ПОЯСНЕННЯ

Товщина осаджених плівок виявилася залежною від режиму осадження і склала величину від 0,2 мкм до 0,8 мкм.

На рисунку 1 представлено типові наноіндентограми досліджуваних плівок, на яких показано значення H та E по глибині втілення індентора Берковича для певної величини параметра осадження (тут — температури підкладкотримача). Зниженість значень H та E на початку занурення індентора в плівку (більш ніж на 50 нм) обумовлена, ймовірно, забрудненням поверхні плівки [23]. Якщо значення H та E по глибині втілення індентора більш-менш стабілізуються, то можна приводити їхню залежність від величини самого параметра на певній глибині знаходження індентора.

На рисунку 2 представлено серію залежностей H і E від умов осадження. Із графіків видно, що збільшення кількості доданого азоту, зміщення та температури підкладкотримача спричиняє зростання H і відповідного йому E . Однак вплив потужності розряду на H та E — інший. Із рисунку 2, а видно, що плівки показують майже однакову нанотвердість $H \cong 20,5\text{--}22$ ГПа, за виключенням зразка, одержаного при високій потужності $P_w = 60$ Вт. Подібний характер залежності для модуля пружності також має місце (див. рис. 2, б).

Таким чином, потужність УВЧ-генератора в області невеликих значень (10–20 Вт) сприяє одержанню плівок із найвищими значеннями H та E , тоді як надмірна потужність погіршує ці показники. Це можна пояснити тим, що при збільшенні потужності розряду збільшується густина заряджених частинок у плазмі, а особливо

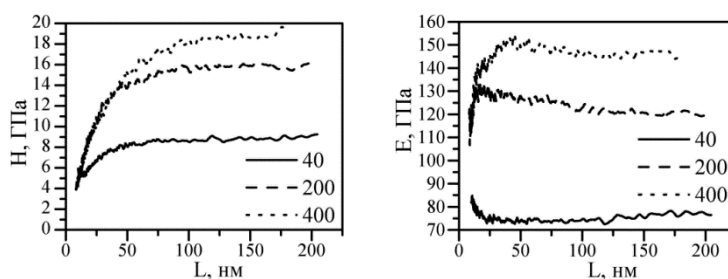


Рис. 1. Результати наноіндентування Si-C-N-плівки на кремнієвій підкладці по глибині втілення індентора знято при температурі підкладкотримача у 40°C, 200°C і 400°C.

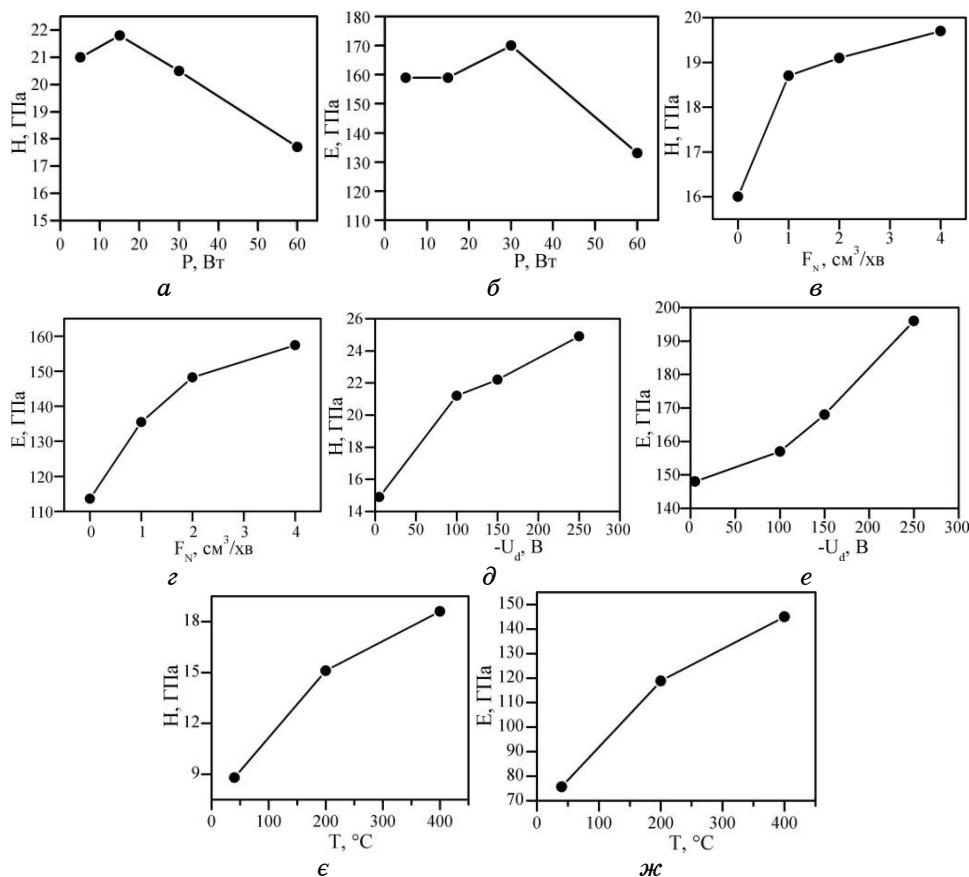


Рис. 2. Вплив потужності УВЧ-генератора (*а, б*), кількості доданого азоту (*в, г*), напруги зміщення (*д, е*) та температури підкладкотримача (*є, ж*) на нанотвердість (H) та модуль Юнга (E) плазмохімічних Si-C-N плівок із гексаметилдісилазану.

іонів водню. Внаслідок цього створюється надмірна кількість водню в зоні осадження, що при помірній температурі підкладок (до 400°C) призводить до утворення гідроґенізованої структури плівки. Це підтверджується наявністю N-H-комплексів у домінуючій смужі поглинання ІЧ-спектрів (див. далі рис. 4).

Гідроґенізована структура сприяє утворенню мікропорожнин, тобто призводить до зменшення щільності плівки і погіршення її механічних властивостей. Тож надмірне підвищення P_w спричиняє утворення пористої гідроґенізованої структури з низькою твердістю. Підтвердженням цього є результати дослідження зносостійкості таких плівок, яка падає при збільшенні потужності розряду [24]. Із залежностей, наданих на рис. 2, *в, г*, видно, що нанотвер-

дість $H = 19\text{--}20$ ГПа і модуль пружності $E = 135\text{--}160$ ГПа плівок, осаджених із додаванням азоту, вищі у порівнянні зі значеннями $H = 16$ ГПа і $E = 100$ ГПа для плівок, осаджених із використанням газової суміші, що не містить доданого азоту. Причому, основна частина цього підвищення відбувається при додаванні невеликої ($1 \text{ см}^3/\text{хв.}$) кількості азоту. Це підтверджує припущення, подане вище (у Вступі), про те, що кількість азоту у молекулі гексаметилдісилазану може бути недостатньою для синтезу плівок з хімічним складом, близьким до стехіометричного, що відповідно впливатиме на їхні властивості.

Із графіків, які демонструють вплив зміщення на H та E (див. рис. 2, *д*, *е*), видно, що плівки, осаджені при більшому зміщенні (-250 В), мають вищі показники як твердості, так і модуля пружності ($25\text{--}27$ ГПа і $190\text{--}195$ ГПа відповідно) порівняно з плівками, одержаними за мінімального зміщення — 5 В (15 ГПа та 165 ГПа). Вигляд вищенаведених залежностей можна пояснити так. При зростанні негативного зміщення посилюється бомбардування плівки іонами, що спричиняє очищення поверхні від радикалів зі слабкими хімічними зв'язками і помірне ущільнення плівки. Окрім того, бомбардуванням посилюється додаткова активація поверхні плівки і радикалів молекул прекурсору, що стимулює тим самим хімічну реакцію на поверхні підкладки з формуванням сильних хімічних зв'язків [25]. У результаті плівка ущільнюється і зміцнюється, що приводить до збільшення її твердості. Підвищення температури підкладок також сприяє збільшенню твердості осаджуваних плівок (рис. 2, *є*, *ж*), що також можна пояснити ущільненням плівки та додатковим стимулюванням хімічної реакції. Якщо порівнювати відносний вплив на твердість плівки кожного із вищерозглянутих параметрів у межах технічних можливостей плазмохімічної установки, то найвпливовішими є температура підкладкотримача та напруга зміщення на ньому.

На рисунку 3 представлено результати з наноіндентування плівок осаджених при 400°C та відпалених при 600 , 800 та 1000°C . Як видно, відпал спричиняє певне зменшення H (від $23,5$ до $21,5$ ГПа) і E (від 157 до 148 ГПа). Помітно, що основний вклад у зменшення H (на 1 ГПа) та E (на 5 ГПа) дає низькотемпературний (600°C) відпал. Це, ймовірно, пов'язане із зняттям внутрішньої напруги, яка залишається у плівках після осадження [26]. Слід зауважити, що за всіх умов осадження формуються певні напруження у плівках, однак через непогану узгодженість коефіцієнтів теплового розширення Si-C-N-плівки і кремнієвої підкладки, малу товщину плівки, аморфну структуру та відносно низьку температуру осадження, внесок напруження в загальну твердість не є визначальним. Таке незначне пониження механічних характеристик аморфних плівок Si-C-N свідчить про їхню досить високу термічну стабільність.

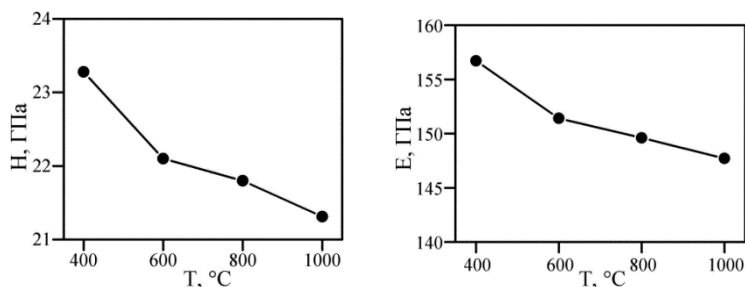


Рис. 3. Залежність нанотвердості (H) і модуля Юнга (E) від температури осадження (400°C) та вакуумного відпалу (T).

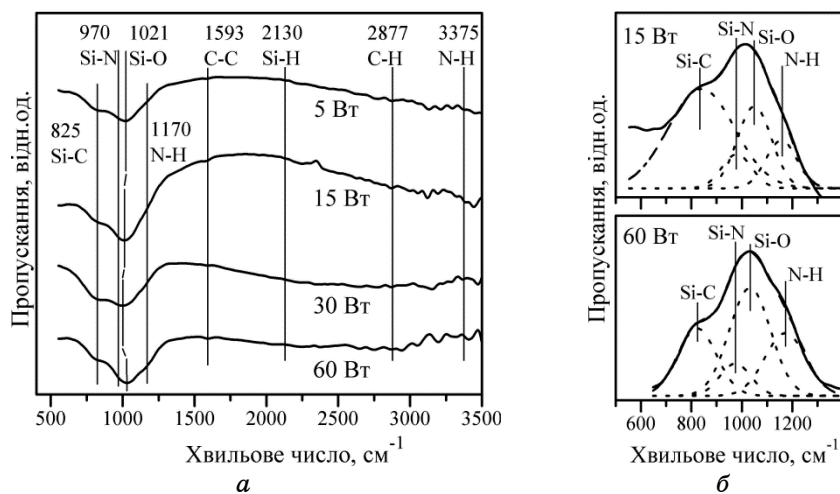


Рис. 4. ІЧ-спектри Si-C-N-плівок, осаджених при потужності УВЧ-розряду у 5, 15, 30 і 60 Вт (а). Фрагменти домінувальних смуг ІЧ-спектрів у діязоні хвильових чисел 600–1200 см⁻¹ у вигляді гауссіянівських компонент (б).

Для того, щоб детальніше з'ясувати природу впливу умов осадження на H та E , а також виявити можливий їх зв'язок з іншими властивостями одержаної плівки, були проведені додаткові дослідження картини хімічних зв'язків, структури та морфології поверхні плівок. Виявити тип атомної взаємодії та наявність комплексів, які можуть визначати величину твердості Si-C-N-плівок, надають можливість одержані ІЧ-спектри поглинання, яких представлено серією графіків на рис. 4–7. Інфрачервоні спектри Si-C-N-плівок, одержаних за різних умов осадження, охарактеризовано на підставі літературних даних [6, 27, 3, 28, 5, 29, 30, 31]. Для всіх спектрів спостерігається інтенсивна, широка смуга поглинань в інтервалі

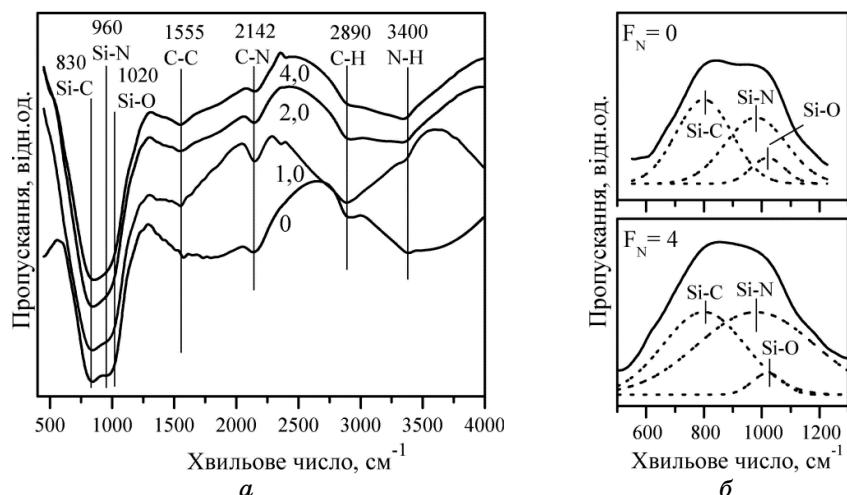


Рис. 5. ІЧ-спектри Si-C-N-плівки, осаджених при витраті доданого азоту ($F_{(N)}$) 0, 1, 2 і 4 $\text{см}^3/\text{хв}$. (а). Представлення фрагментів домінуючих смуг поглинання ІЧ-спектрів у діапазоні хвильових чисел 500–1300 см^{-1} у вигляді гауссіянівських компонент (б).

600–1300 см^{-1} та чотири смуги поглинання в інтервалі 1300–3500 см^{-1} , що характеризуються незначним поглинанням. Широка смуга поглинань може бути інтерпретована як сукупність коливань Si-C- (610–877 см^{-1}) [31], Si-N- (950–1000 см^{-1}) [30] і Si-O- (1000–1030 см^{-1}) [27] зв'язків. Смуга близько 1170 см^{-1} , яка проявилася для плівки, осаджених за різної потужності, вказує на наявність N-H- зв'язків [27, 32]. Смуги поглинання в діапазоні 1300–3500 см^{-1} можуть бути віднесені до коливань C-C- [27] зв'язків при 1555 см^{-1} і C-N- [27] і/або Si-H- [28] зв'язків при 2142 см^{-1} , а також коливань водневих зв'язків C-H [5] і N-H [3, 28] при 2890 см^{-1} і 3370–3400 см^{-1} відповідно. Неважко помітити, що смуги поглинання в інтервалі 1200–3500 см^{-1} найбільш чутливі до температури підкладки. Ріст температури підкладки сприяє ефузії водню із плівки, що спричиняє зменшення кількості водневих зв'язків. Вплив умов осадження на смуги поглинань в інтервалі 600–1300 см^{-1} проявляється більш помітно. По-перше, спостерігається зміна загальної інтенсивності поглинання за різних умов осадження, що, найімовірніше, пов'язане зі зміною товщини плівки.

По-друге, змінюється профіль «дна» кривої, що обумовлено перерозподілом кількості Si-C-, Si-N- та Si-O- зв'язків. Відмінності для різних умов осадження слід шукати у тому, наскільки проявляються ті чи інші із перерахованих вище характерні зв'язки за певних умов і як це узгоджується з твердістю плівки. Це зручно зробити, порівнюючи розкладання широкого піку поглинання на гаус-

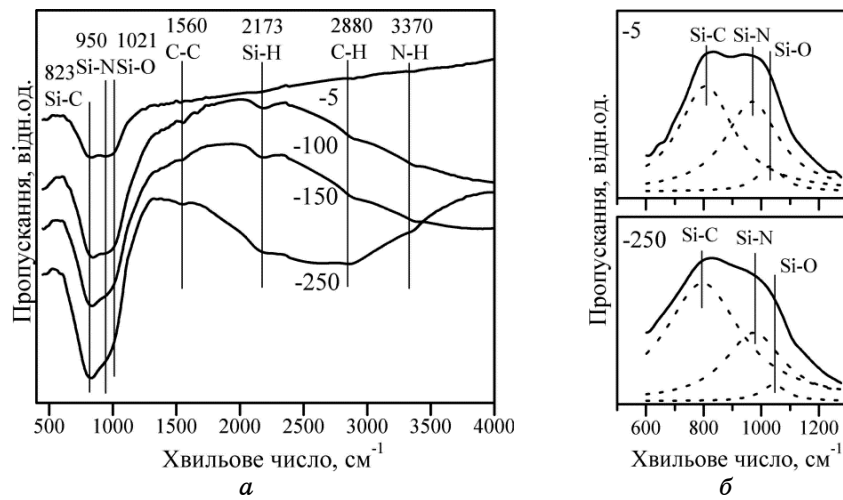


Рис. 6. ІЧ-спектри Si-C-N-плівок, осаджених при напругах зміщення у -5 , -100 , -150 та -250 В (а). Гауссіянівські компоненти домінуючих смуг поглинання ІЧ-спектрів у діапазоні хвильових чисел $600\text{--}1200$ cm^{-1} (б).

сіянівські компоненти. Перше, що впадає в око при порівнянні гауссіянівських розкладань для більшості параметрів осадження, — це зменшення кількості Si-O зв'язків при зростанні величини самого параметра (для потужності УВЧ-розряду — усе навпаки). Це є визначальним, оскільки кисень виконує негативну роль у формуванні механізму твердості. Співвідношення між кількістю найбільш впливових Si-C- і Si-N-зв'язків, а також збільшення їх сумарної кількості за рахунок зменшення кількості Si-O-зв'язків і визначає різницю у твердості для кожного параметра. На жаль, ІЧ-спектри відпалених плівок виявилися менш інформативними; тому їх тут не наведено. Однак, посилаючись на результати роботи [26], можна припустити, що відпал, окрім зняття внутрішніх напруг, спричиняє ефузію водню з плівки та незначне її окислення. Вплив цих факторів на твердість проявляється по-різному, але в сумі це сприяє температурній стабільності плівок.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що плівки, одержані за різних умов, не містять будь-яких кристалічних фаз і є стабільно аморфними. Додатковий відпал у вакуумі при температурах до 1000°C протягом 2-х годин також не показав видимих змін в аморфній структурі плівок [26]. АСМ-дослідження поверхні показали, що плівки, одержані за різних умов осадження і додатково відпалені, є досить однорідними і не мають особливих рельєфних відмінностей, різниця в шерсткості не є істотною і не відрізняється помітно від шерсткості поверхні кремнієвої підкладки до осадження.

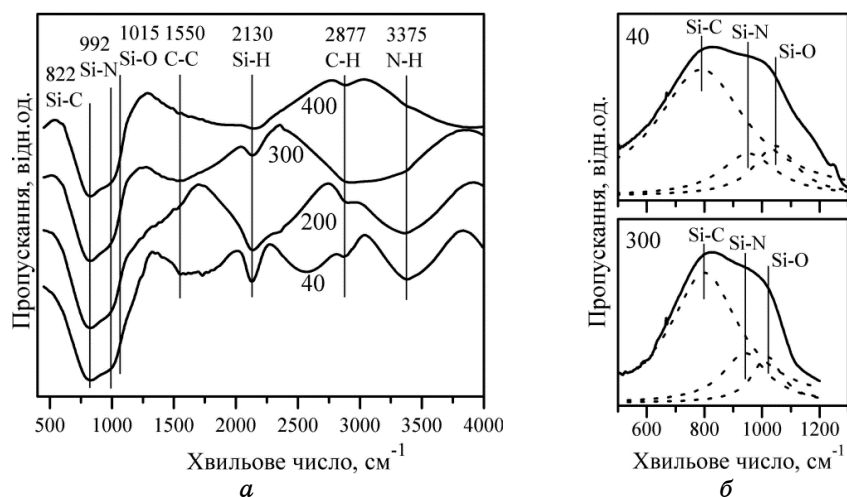


Рис. 7. ІЧ-спектри Si-C-N-плівки, осаджених при температурах підкладкотримача (T_c) у 40, 200, 300 і 400°C (а). Гауссіянівські компоненти домінуювальних смуг поглинання ІЧ-спектрів у діязоні хвильових чисел 600–1200 cm^{-1} (б).

4. ВИСНОВКИ

1. Зміною умов осадження Si-C-N-плівки можна керувати величиною її нанотвердості та модуля пружності.
2. Для представлених режимів осадження є оптимальна область помірних потужностей ультрависокочастотного газового розряду (від 10 до 20 Вт), яка сприяє формуванню Si-C-N-плівки із найвищими значеннями H (близько 22 ГПа) та E (164 ГПа). Зменшення твердості при надмірній потужності ультрависокочастотного газового розряду (60 Вт) характеризується домінуванням хімічних Si-O-зв'язків над Si-C- і Si-N-зв'язками. Введення невеликої кількості азоту ($\cong 1 \text{ cm}^3/\text{хв.}$) приводить до стрімкого збільшення H з 16 до 19 ГПа і E з 110 до 140 ГПа. Подальше збільшення кількості доданого азоту неістотно збільшує H та E . Зростання твердості при збільшенні кількості доданого азоту відбувається через зміну конфігурації хімічних зв'язків, зокрема помітного збільшення концентрації Si-N на тлі малопомітної зміни концентрацій Si-C- і Si-O-зв'язків. Збільшення напруги зміщення з -5 до -250В сприяє зростанню величини H з 15 до 25 ГПа і E з 150 до 200 ГПа і характеризується помітним збільшенням концентрації Si-C-зв'язків та зменшенням концентрацій Si-N- та Si-O-зв'язків. Підвищення температури підкладкотримача з 40 до 400°C спричиняє підвищення нанотвердості та модуля пружності плівки з 9 до 18 ГПа і з 80 до 150 ГПа відповідно. Збільшення температури підкладки мало впливає

на розподіл Si-C-, Si-N- і Si-O-зв'язків, але спричиняє зниження числа водневих C-H-, Si-H- і N-H-зв'язків.

3. Двогодинний відпал при температурі 600°C помірно зменшує H (\cong на 4%) та E (\cong на 3%) плівок унаслідок зняття внутрішніх напруг. Подальший відпал плівок (до 1000°C) неістотно зменшує величини H та E . Це вказує на високу температурну стабільність Si-C-N-плівок.

4. Результати роботи свідчать про перспективність використання вітчизняного прекурсору гексаметилдісилазану в подальших прикладних дослідженнях плівок із Si-C-N, осаджених плазмохімічним методом, з метою конструювання нових типів тонкоплівкових матеріалів, в тому числі й інструментального призначення.

ПОДЯКА

Висловлюю подяку докторові фізико-математичних наук Іващенко В. І. за поради щодо вибору тематики статті, докторові технічних наук Дубу С. М. — за надану допомогу в дослідженні нанотвердості плівок, кандидату технічних наук Тимофеевой І. І. — за допомогу у дослідженні структури плівок, кандидату фізико-математичних наук Томілі Т. В. — за допомогу в дослідженні хімічних зв'язків.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Beche, and R. Hillel, *Surf. Coat. Technol.*, **111**: 184 (1999).
2. J. Huran, A. Valovic, M. Kucera, A. Kleinova, E. Kovacova, P. Bohacek, and M. Sekacov, *J. Electrical Engineering*, **63**: 333 (2012).
3. P. Jedrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J. E. Klemberg-Sapieha, J. Vlcek, and L. Martinu, *Thin Solid Films*, **447–448**: 201 (2004).
4. D. Kuo and D. Yang, *Thin Solid Films*, **374**: 92 (2000).
5. T. P. Smirnova, A. M. Badalian, L. V. Iakovkina, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiarov, A. N. Shmakov, I. P. Asanova, V. I. Rachlin, and A. N. Fomina, *Thin Solid Films*, **429**: 144 (2003).
6. Y. Awad, M. A. El Khahani, M. Scarlete, C. Aktik, R. Smirani, N. Camiré, M. Lessard, and J. Mouine, *J. Appl. Phys.*, **107**, No. 1: 033517 (2010).
7. V. M. Ng, M. Xu, J. D. Long, S. Y. Huang, and S. Xu, *Thin Solid Films*, **506–507**: 283 (2006).
8. Z. Shi, Y. Wang, C. Du, N. Huang, L. Wang, and C. Ning, *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 1328 (2011).
9. N. V. Novicov, M. A. Voronkin, and N. I. Zaika, *Diamond and Related Materials*, **1**: 580 (1992).
10. Y. Liu, X. Zhang, C. Chen, G. Zhang, P. Xu, D. Chen, and L. Dong, *Thin Solid Films*, **518**: 4363 (2010).
11. C. Uslu, B. Park, and D. B. Poker, *J. Electron. Mater.*, **25**: 23 (1996).
12. B. P. Swain and N. M. Hwang, *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 5319 (2008).

13. C. Pusch, H. Hoche, C. Berger, R. Riedel, E. Ionescu, and A. Klein, *Surf. Coat. Technol.*, **205**: 119 (2011).
14. K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology* (New York: Noyes Publications: 1992).
15. Т. П. Смирнова, А. М. Бадалян, Л. В. Яковкина, В. В. Каичев, В. И. Бухтияров, А. Н. Шмаков, В. И. Рахлин, А. Н. Фомина, *Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ»*, **074//010614**: 814 (2001); <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/074.pdf>.
16. I. V. Afanasyev-Charkin and M. Nastasi, *Surf. Coat. Technol.*, **199**: 38 (2005).
17. T. Thäringen, G. Gippold, V. Riede, M. Lorenz, K. J. Koivusaari, D. Lorenz, S. Mosch, P. Grau, R. Hesse, D. Streubed, and R. Szargan, *Thin Solid Films*, **348**: 103 (1999).
18. 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).
19. H. C. Lo, J. J. Wu, C. Y. Wen, T. S Wong, S. T. Lin, K. H. Chen, and L. C. Chen, *Diamond and Related Materials*, **10**: 1916 (2001).
20. J. Vlcek, M. Kormunda, J. Cizek, V. Perina, and J. Zemek, *Surf. Coat. Technol.*, **160**: 74 (2002).
21. Б. М. Синельников, Т. Н. Прохода, В. А. Тарала, *Материалы VII Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, Россия, 2007)*, с. 510.
22. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, No. 6: 1564 (1992).
23. Y. Awad, M. A. El Khahani, C. Aktik, J. Mouine, N. Camiré, M. Lessard, M. Scarlete, H. A. Al-Abadleh, and R. Smirani, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, No. 4: 539 (2009).
24. Л. А. Иващенко, О. К. Порада, В. И. Иващенко, О. А. Бутенко, С. М. Дуб, П. М. Литвин, В. О. Мороженко, *Наноструктурное материаловедение*, **4**: 42 (2011).
25. Г. Ф. Ивановский, В. И. Петров, *Ионно-плазменная обработка материалов* (Москва: Радио и связь: 1986).
26. А. К. Порада, В. И. Иващенко, Л. А. Иващенко, С. М. Дуб, В. А. Мороженко, И. И. Тимофеева, *Наноструктурное материаловедение*, **2**: 32 (2010).
27. I. Ferreira, E. Fortunato, P. Vilarinho, A. S. Viana, A. R. Ramos, E. Alves, and R. Martins, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**: 1361 (2006).
28. D. Sarangi, R. Sanjinés, and A. Karimi, *Thin Solid Films*, **447–448**: 217 (2004).
29. X. C. Wu, R.Q. Cai, P. X. Yan, W. M Liu, and J. Tian, *Appl. Surf. Sci.*, **185**: 262 (2002).
30. M. Xu, S. Xu, S. Y. Hung J. W. Chai, and J. D. Long, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**: 5463 (2006).
31. X. B. Yan, B. K. Tay, G. Chen, and S. R. Yang, *Electrochemistry Commun.*, **8**: 737 (2006).
32. I. V. Afanasyev-Charkin and M. Nastasi, *Surf. Coat. Technol.*, **186**: 108 (2004).

REFERENCES

1. A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Beche, and R. Hillel, *Surf. Coat. Technol.*, **111**: 184 (1999).
2. J. Huran, A. Valovic, M. Kucera, A. Kleinova, E. Kovacova, P. Bohacek, and

- M. Sekacov, *J. Electrical Engineering*, **63**: 333 (2012).
3. P. Jedrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J. E. Klemberg-Sapieha, J. Vlcek, and L. Martinu, *Thin Solid Films*, **447–448**: 201 (2004).
 4. D. Kuo and D. Yang, *Thin Solid Films*, **374**: 92 (2000).
 5. T. P. Smirnova, A. M. Badalian, L. V. Iakovkina, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, A. N. Shmakov, I. P. Asanova, V. I. Rachlin, and A. N. Fomina, *Thin Solid Films*, **429**: 144 (2003).
 6. Y. Awad, M. A. El Khahani, M. Scarlete, C. Aktik, R. Smirani, N. Camiré, M. Lessard, and J. Mouine, *J. Appl. Phys.*, **107**, No. 1: 033517 (2010).
 7. V. M. Ng, M. Xu, J. D. Long, S. Y. Huang, and S. Xu, *Thin Solid Films*, **506–507**: 283 (2006).
 8. Z. Shi, Y. Wang, C. Du, N. Huang, L. Wang, and C. Ning, *Appl. Surf. Sci.*, **258**: 1328 (2011).
 9. N. V. Novicov, M. A. Voronkin, and N. I. Zaika, *Diamond and Related Materials*, **1**: 580 (1992).
 10. Y. Liu, X. Zhang, C. Chen, G. Zhang, P. Xu, D. Chen, and L. Dong, *Thin Solid Films*, **518**: 4363 (2010).
 11. C. Uslu, B. Park, and D. B. Poker, *J. Electron. Mater.*, **25**: 23 (1996).
 12. B. P. Swain and N. M. Hwang, *Appl. Surf. Sci.*, **254**: 5319 (2008).
 13. C. Pusch, H. Hoche, C. Berger, R. Riedel, E. Ionescu, and A. Klein, *Surf. Coat. Technol.*, **205**: 119 (2011).
 14. K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology* (New York: Noyes Publications: 1992).
 15. T. P. Smirnova, A. M. Badalian, L. V. Yakovkina, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, A. N. Shmakov, V. I. Rachlin, and A. N. Fomina, *Electronic Journal 'Issledovano v Rossii'*, **074/010614**: 814 (2001); <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/074.pdf> (in Russian).
 16. I. V. Afanasyev-Charkin and M. Nastasi, *Surf. Coat. Technol.*, **199**: 38 (2005).
 17. T. Thäringen, G. Gippold, V. Riede, M. Lorenz, K. J. Koivusaari, D. Lorenz, S. Mosch, P. Grau, R. Hesse, D. Streubed, and R. Szargan, *Thin Solid Films*, **348**: 103 (1999).
 18. 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).
 19. H. C. Lo, J. J. Wu, C. Y. Wen, T. S. Wong, S. T. Lin, K. H. Chen, and L. C. Chen, *Diamond and Related Materials*, **10**: 1916 (2001).
 20. J. Vlcek, M. Kormunda, J. Cizek, V. Perina, and J. Zemek, *Surf. Coat. Technol.*, **160**: 74 (2002).
 21. B. M. Sinel'nikov, T. N. Prokhoda, and V. A. Tarala, *Materialy VII Mezhdunarodnoj Konferentsii 'Khimiya Tvyordogo Tela i Sovremennyye Micro- i Nanotekhnologii' (Kislovodsk, Russia, 2007)*, p. 510 (in Russian).
 22. W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, No. 6: 1564 (1992).
 23. Y. Awad, M. A. El Khahani, C. Aktik, J. Mouine, N. Camiré, M. Lessard, M. Scarlete, H. A. Al-Abadleh, and R. Smirani, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, No. 4: 539 (2009).
 24. L. A. Ivashchenko, O. K. Porada, V. I. Ivashchenko, O. A. Butenko, S. M. Dub, P. M. Lytvyn, and V. O. Morozhenko, *Nanostrukturnoye Materialovedenie*, **4**: 42 (2011) (in Ukrainian).
 25. G. F. Ivanovskii and V. I. Petrov, *Ionno-Plazmennaya Obrabotka Materialov* (Moscow: Radio i Svyaz: 1986) (in Russian).

26. A. K. Porada, V. I. Ivashchenko, L. A. Ivashchenko, S. M. Dub, V. A. Morozhenko, and I. I. Timofeeva, *Nanostrukturnoye Materialovedenie*, **2**: 32 (2010) (in Russian).
27. I. Ferreira, E. Fortunato, P. Vilarinho, A. S. Viana, A. R. Ramos, E. Alves, and R. Martins, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**: 1361 (2006).
28. D. Sarangi, R. Sanjinés, and A. Karimi, *Thin Solid Films*, **447–448**: 217 (2004).
29. X. C. Wu, R. Q. Cai, P. X. Yan, W. M. Liu, and J. Tian, *Appl. Surf. Sci.*, **185**: 262 (2002).
30. M. Xu, S. Xu, S. Y. Hung, J. W. Chai, and J. D. Long, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**: 5463 (2006).
31. X. B. Yan, B. K. Tay, G. Chen, and S. R. Yang, *Electrochemistry Commun.*, **8**: 737 (2006).
32. I. V. Afanasyev-Charkin and M. Nastasi, *Surf. Coat. Technol.*, **186**: 108 (2004).