mgr inż. Krzysztof Jankowski

WARSTWY DIELEKTRYCZNE TLENOWĘGLIKA KRZEMU (a-SiOC:H) WYTWARZANE Z PREKURSORÓW KRZEMOORGANICZNYCH METODĄ CVD INICJOWANĄ ATOMOWYM WODOREM

Rozprawa doktorska przedłożona Radzie Naukowej

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi

Promotor: dr hab. Pawła Uznańskiego, prof. CBMiM PAN

Promotor pomocniczy: Dr Agnieszka Walkiewicz-Pietrzykowska, CBMiM PAN

Łódź 2024

Podziękowania:

Pragnę wyrazić moje najgłębsze podziękowania mojemu promotorowi,

Profesorowi dr. hab. Pawłowi Uznańskiemu,

za ogromną wiedzę, którą przekazywał mi przez wszystkie te lata, oraz za czas, który mi poświęcił. Jestem niezwykle wdzięczny za wsparcie, cierpliwość i zaangażowanie, które przyczyniły się do powstania tej dysertacji.

Chciałbym również podziękować wszystkim pracownikom CBMM PAN w Łodzi, a w szczególności:

dr Agnieszce Walkiewicz-Pietrzykowskiej oraz prof. dr. hab. inż. Aleksandrowi Wróblowi

za nieocenioną pomoc, życzliwość i wsparcie, które były nieodłącznym elementem mojej pracy.

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE		5
SUMM	SUMMARY Objaśnienia skrótów i symboli używanych w pracy	
Objaśni	ienia skrótów i symboli używanych w pracy	9
1.	WSTĘP	11
1.1	Tlenowęglik krzemu SiOC - właściwości i zastosowanie	11
1.2	Metody otrzymywania cienkich powłok	12
1.2.1	Fizyczne osadzanie z fazy gazowej PVD	12
1.2.2	2 Metoda pirolityczna	13
1.2.3	B Osadzanie z fazy ciekłej – metoda zol-żel	14
1.2.4	Osadzanie z fazy ciekłej - powłoki silikonowe otrzymywane w procesach	
	samorestrukturyzacji polihydrometylosiloksanów z przeniesieniem wodorku	15
1.2.5	6 Metody chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD	16
1.2.6	Mechanizmy reakcji chemicznych w procesach CVD	19
1.2.7	Metoda CVD a clenkie warstwy krzemowe a-siOC.H	23
2.	CEL I ZAKRES PRACY	26
3.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	29
3.1	Materiały i odczynniki chemiczne	29
3.2	Aparatura CVD i przygotowanie warstw	29
3.3	Metody analityczne użyte do charakterystyki warstw CVD	32
3.3.1	Spektroskopia w zakresie podczerwieni FTIR	32
3.3.2	Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR)	33
3.3.3	B Mikroskopia sił atomowych (AFM)	33
3.3.4	Rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS)	34
3.3.5	5 Elipsometria spektroskopowa	34
3.3.6	Właściwości mechaniczne	35
3.3.7	Wyznaczanie gęstości	35
3.3.8	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	35
3.3.9	Pomiary krystalograficzne i dyfrakcji proszkowej XRD	35
3.3.1	D Pomiary termograwimetryczne (TGA) i roznicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)	35
3.3.1	Pomiary absorpcji OV-vis i huorescencji	30
4.	WYNIKI	37
4.1	Cienkie warstwy tlenowęglika krzemu wytwarzane w selektywnym procesie CVD	
	z prekursorów alkoksyhydrosilanowych	37
4.1.1	Szybkość depozycji warstw	37
4.1.2	Spektroskopia FTIR warstw	38
4.1.3	Spektroskopia ²⁹ Si i ¹³ C NMR	43
4.1.4.	Spektroskopia XPS	45
4.1.5	Reakcje chemiczne towarzyszące tworzeniu warstw z DMMS i z DEMS	47
4.1.6	Morfologia powierzchni warstw i stopień pokrycia	49
4.1.7	Właściwości warstw CVD z alkoksyhydrosilanów – gęstość,	
	współczynnik załamania światła, właściwości mechaniczne	51
4.1.8	Podsumowanie	54
4.2	Cienkie warstwy tlenoweglika krzemu wytwarzane w selektywnym	
716	procesie CVD z cyklicznego djoksa-tetrasilacykloheksanu ² D ₂	56
4,2,1	Wstep	56

4.2.2	Prekursory i ich charakterystyka	58
4.2.3	Szybkości osadzania warstw w procesie CVD	61
4.2.4	Struktura chemiczna i właściwości warstw CVD z ² D ₂ i PSE	62
4.2.4	.1 Badania FTIR	62
4.2.4	.2 Spektroskopia ²⁹ Si i ¹³ C NMR	66
4.2.4	.3 Badania XPS	68
4.2.4	.4 Reakcje chemiczne związane z powstawaniem warstw CVD z prekursora ² D ₂	70
4.2.4	.5 Badania termograwimetryczne TGA polimerowych warstw CVD i PSE-RHP	74
4.2.4	.6 Analiza morfologii powierzchni metodą mikroskopii AFM	75
4.2.4	 Własciwości warstw - gęstośc i wspołczynnik załamania światła Estelewie szczenie 	/5
4.2.4	.8 Fotoluminescencja	77
4.2.5	Pousumowanie	78
4.3	Cienkie warstwy SiOC wytwarzane w selektywnym procesie CVD	
	z cyklicznego tetrametylocyklotetrasiloksanu D4 ^H	80
4.3.1	Wstęp	80
4.3.2	Otrzymywanie warstw CVD z D4 ^H	81
4.3.3	Wpływ temperatury podłoża na kinetykę depozycji	83
4.3.4	Budowa chemiczna warstw CVD wytwarzanych z D4 ^H	84
4.3.4	.1 Analiza struktury warstw metodą FTIR	84
4.3.4	.2 Analiza składu chemicznego metodą spektroskopii XPS	90
4.3.4	.3 Skład elementarny powierzchni warstw	92
4.3.4	.4 Objętościowy skład elementarny warstw	93
4.3.4	.5 Badania NMR	95
4.3.5	Badania termograwimetryczne TGA	96
4.3.6	Elementarne reakcje chemiczne zachodzące w procesie RHP-CVD	
	z udziałem prekursora D4 ^H	98
4.3.7	Badania mikroskopowe morfologii powierzchni warstw	99
4.3.8	Właściwości fizyczne i fizykochemiczne warstw D₄ ^H -CVD	102
4.3.9	Podsumowanie	105
5.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	107
6.	LITERATURA	110
7.	OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE ZWIĄZANE Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ	118
	Publikacje własne	
	Inne publikacje własne	
	Zgłoszenia patentowe	
	Udziały w konferencjach i seminariach	
	Członkostwo w organizacjach naukowych	
	Staże naukowe	

STRESZCZENIE

Warstwy z amorficznego tlenowęglika krzemu (a-SiOC) są materiałem o szerokim zastosowaniu w nowoczesnych technologiach ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak niska stała dielektryczna, wysoka stabilność termiczna i chemiczna oraz dobre właściwości mechaniczne. Wykorzystywane są one przede wszystkim w elektronice jako materiał dielektryczny w układach scalonych i pamięciach, w fotowoltaice do wytwarzania ogniw słonecznych jako warstwy ochronne i pasywne, w ogniwach litowo-jonowych jako ceramiczny materiał anodowy oraz nanomateriał kompozytowy w superkondensatorach. Dodatkowo, dzięki możliwości funkcjonalizacji powierzchni, warstwy a-SiOC znajdują zastosowanie w biomedycynie jako materiał dla biokompatybilnych powłok i sensorów.

W niniejszej pracy zbadano możliwości zastosowania metody chemicznego osadzania z fazy gazowej inicjowanej atomowym wodorem (RHP–CVD) do otrzymywania cienkowarstwowych powłok amorficznego tlenowęglika krzemu a-SiOC:H z jednoźródłowych prekursorów krzemoorganicznych: dimetoksymetylosilanu (DMMS), dietoksymetylosilanu (DEMS) oraz cyklicznych oktametylo-1,4-dioksa-2,3,5,6-tetrasilacykloheksanu (²D₂) i 1,3,5,7tetrametylocyklotetrasiloksanu (D₄^H). Procesy depozycji badane były w funkcji temperatury podłoża (T_s), która ma decydujący wpływ na strukturę warstw oraz szybkość ich wzrostu.

Badania warstw a-SiOC wytwarzanych metodą RHP-CVD przeprowadzono za pomocą szeregu analiz w celu oceny ich właściwości fizycznych, chemicznych i strukturalnych. Badania obejmowały głównie: a) spektroskopię w podczerwieni FTIR oraz b) rentgenowską spektroskopię fotoelektronów XPS – w celu identyfikacji grup funkcyjnych w strukturze warstw i oceny zmian chemicznych związanych z eliminacją grup organicznych i tworzeniem sieci C-Si-O-Si, c) spektroskopię ²⁹Si i ¹³C CP/MAS NMR, która pozwoliła na ocenę struktury chemicznej depozytów warstwowych w temperaturze pokojowej, d) analizę morfologii powierzchni metodą mikroskopii AFM, w tym chropowatości i jej jednorodności, e) badania mikrostruktury i konforemności pokrycia powierzchni metodą SEM, f) analizę zmian gęstości i współczynnika załamania światła w funkcji temperatury osadzania, g) pomiary termograwimetryczne TGA w celu zbadania stabilności termicznej i poziomu usieciowania warstw po ekspozycji na wysokie temperatury.

Badania każdego prekursora rozpoczynały się od scharakteryzowania jego właściwości warstwotwórczych. Stwierdzono, że na nieogrzewanym podłożu grubość warstw rośnie proporcjonalnie do czasu depozycji dla wszystkich prekursorów. Z nachylenia doświadczalnych (liniowych) zależności czasowych masy odparowanego prekursora, grubości i masy osadzonego produktu cienkowarstwowego wyznaczono szybkości przepływu prekursora (F), grubościowe (r_d) i masowe (r_m) szybkości wzrostu warstwy. Budowa cząsteczkowa prekursora ma wpływ na szybkość i wydajność procesu RHP-CVD, przy czym największą masową szybkość depozycji wykazywał cykliczny prekursor siloksanowy D₄^H. Wykresy aktywacji termicznej szybkości osadzania warstw dla badanych związków, otrzymane z kinetyk nakładania warstw w funkcji temperatury podłoża wskazują, że szybkości (r) i wydajności (k) wzrostu warstw są zależne od temperatury podłoża Ts i maleją ze wzrostem Ts. Oznacza to, że szybkość i wydajność procesu RHP-CVD są ograniczane adsorpcją prekursorów warstwotwórczych powstających z rozpadu monomeru na powierzchni wzrostu warstwy. Wyjątkiem są prekursory DMMS i D₄^H, dla których w zakresie wyższych temperatur wartości parametrów aktywacyjnych są praktycznie stałe, niezależne od Ts. Z danych kinetycznych wynika również, że w zakresie temperatur podłoża 30-350°C wzrost warstw metodą RHP-CVD przebiega według dwóch mechanizmów o różnych parametrach aktywacyjnych. Temperatura zmiany mechanizmu depozycji – temperatura "przejścia" - zależy od struktury użytego monomeru i wynosi 70°C dla DMMS i DEMS, 180°C dla ²D₂ i 220°C dla D₄^H. Na podstawie wyników badań FTIR, XPS oraz ¹³C i ²⁹Si CP/MAS NMR i pomiarów właściwości mechanicznych stwierdzono, że w zakresie niskich temperatur podłoża T_s, poniżej temperatury "przejścia", dla wszystkich badanych związków tworzą się warstwy o charakterze polimerowym, z dużą zawartością grup organicznych CH_x. Wzrost temperatury podłoża powyżej temperatury "przejścia" powoduje drastyczny spadek udziału grup organicznych w warstwie i tworzenie się wysoce usieciowanego materiału o strukturze tlenowęglika krzemu. Zawiera on szkieletowe wiązania siloksanowe Si-O oraz wiązania węglikowe Si-C z niewielką obecnością jednostek węglowodorowych. Proces ten przejawia się drastycznymi wzrostem gęstości oraz zmianami współczynnika załamania światła. Udział wiązań węglikowych w strukturze warstwy zależy od prekursora. Jest on największy dla cyklicznego tetrasilacykloheksanu ²D₂.

Na podstawie przeprowadzonych badań strukturalnych oraz dostępnych danych literaturowych zaproponowano dla stosowanych prekursorów hipotetyczne mechanizmy najważniejszych reakcji chemicznych odpowiadających za wzrost warstw.

W pracy wykazano, że metoda RHP-CVD może być skutecznie stosowana do wytwarzania amorficznych warstw dielektrycznych z prekursorów zawierających krzem, tlen, węgiel i wodór. Powłoki te charakteryzują się dobrą jednorodnością, niską chropowatością powierzchni, kontrolowaną gęstością, niskim współczynnikiem załamania światła, wysoką konforemnością pokrycia, a także dobrymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak wysoka adhezja i twardość.

SUMMARY

Amorphous silicon oxycarbide (a-SiOC) thin solid films have broad applications in modern technologies due to their unique properties, such as low dielectric constant, high thermal and chemical stability, and good mechanical properties. They are primarily used in electronics as dielectric materials in integrated circuits and memory devices, in photovoltaics in the production of solar cells as protective and passive coatings, in lithium-ion cells, as ceramic anode materials, and composite nanomaterials in supercapacitors. Additionally, due to the potential for surface functionalization, a-SiOC thin solid films find applications in biomedicine as materials for biocompatible coatings and sensors.

In this study, the feasibility of using a hydrogen plasma-initiated chemical vapor deposition (RHP-CVD) method to produce amorphous silicon oxycarbide (a-SiOC) thin solid films from single-source organosilicon precursors such as dimethoxymethylsilane (DMMS), diethoxymethylsilane (DEMS), and cyclic octamethyl-1,4-dioxane-2,3,5,6-tetrasilacyclohexane ($^{2}D_{2}$) and 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (D_{4}^{H}) was investigated. The deposition processes were studied as a function of substrate temperature (T_{s}), which has a significant impact on the structure of the films and their growth rate.

The properties of a-SiOC thin solid films produced using the RHP-CVD method were investigated through various analyses to assess their physical, chemical, and structural characteristics. The studies included: a) Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and b) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for identifying functional groups in the film structure and evaluating chemical changes related to the elimination of organic groups and the formation of a C-Si-O-Si network; c) ²⁹Si and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy, which allowed for the assignment of the chemical structure of the deposited films at room temperature; d) atomic force microscopy (AFM) for surface morphology analysis including surface roughness and uniformity; e) scanning electron microscopy (SEM) for microstructure and conformality analysis of the surface coverage; f) analysis of changes in density and refractive index as a function of deposition temperature for optical properties; and g) thermogravimetric analysis (TGA) to investigate thermal stability and cross-linking of the films after exposure to high temperatures.

The investigation of each precursor began with characterizing its film-forming properties. It was found that on unheated substrates, the film thickness increased proportionally with deposition time for all precursors. From the slope of the experimental (linear) time dependencies of the evaporated precursor mass, thickness, and mass of the deposited thin solid film product, precursor flow rates (F), thickness growth rate (r_d), and mass deposition rate (r_m) were determined. The molecular structure of the precursor affects the rate and efficiency of the RHP-CVD process, with the highest mass deposition rate observed for the cyclic siloxane precursor D_4^{H} . Activation plots of the deposition rates for the investigated compounds, obtained from the film deposition kinetics as a function of substrate temperature, indicate that the growth rates (r) and efficiencies (k) are dependent on the substrate temperature and decrease as T_s increases. This suggests that the rate and efficiency of the RHP-CVD process are limited by the adsorption of film-forming precursors resulting from monomer decomposition on the growing surface. Exceptions were observed for DMMS and D_4^{H} precursors, for which the activation parameters remained practically constant and independent of T_s at higher temperatures. In view of the Arrhenius plot the rate of film growth r_d decreases within the substrate temperature range of 30–350°C in two distinctly separated temperature ranges with the bend point. It means that film growth via the RHP-CVD method is mainly based on two mechanisms with different activation parameters. The transition temperature between these deposition mechanisms depends on the structure of the monomer and is 70°C for DMMS and DEMS, 180°C for ²D₂, and 220°C for D₄^H. Based on FTIR, XPS, and ¹³C and ²⁹Si CP/MAS NMR studies and mechanical property measurements, it was determined that, at low substrate temperatures below the transition temperature, polymeric thin solid films rich in organic CH_x groups are formed for all the investigated compounds. Increasing the substrate temperature above the transition temperature causes a drastic reduction in the organic group content of the film and the formation of a highly cross-linked silicon oxycarbide material containing siloxane (Si-O) and carbide (Si-C) bonds, with a minor presence of hydrocarbon units. This process results in a significant increase in density and refractive index. The amount of carbide Si-C bonds in the thin film structure depends on the precursor, with the highest amount observed for the cyclic tetrasilacyclohexane ²D₂. Based on the structural studies and available literature data, hypothetical mechanisms of the most important chemical reactions for the studied precursors were proposed.

The study demonstrated that the RHP-CVD method can effectively produce amorphous dielectric thin films from precursors containing silicon, oxygen, carbon, and hydrogen. These coatings exhibit excellent uniformity, morphological homogeneity, low surface roughness, controlled density, low refractive index, high conformality, and good mechanical properties, such as high adhesion and hardness.

Objaśnienia skrótów i symboli używanych w pracy

a-SiOC	amorficzny tlenowęglik krzemu weglik krzemu
SiO ₂	ditlenek krzemu, krzemionka
LPD	nanoszenie z fazy ciekłej (ang. Liquid Phase Deposition)
CVD RP-CVD	Chemiczne nanoszenie z fazy gazowej (<i>ang.</i> Chemical Vapour Deposition) Chemiczne nanoszenie z fazy gazowej w wodorowej plazmie zdalnej (pośredniej); selektywny proces plazmochemiczny (<i>ang.</i> Remote Plasma Chemical Vapour Deposition)
RHP	wodorowa plazma zdalna
SOG	<i>ang</i> . spin on glass, materiał, którym można powlekać powierzchnie metodą wirowania
PE-CVD	Chemiczne nanoszenie z fazy gazowej wspomagane plazmą; plazmochemiczne osadzanie z fazy gazowej (<i>ang.</i> Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)
RF	fale elektromagnetyczne o częstotliwości radiowej (ang. Radiofrequency)
MW	fale elektromagnetyczne o częstotliwości mikrofalowej (ang. Microwave)
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program
R _{rms}	pierwiastek średniej kwadratowej (ang. Root Mean Square) szorstkości powierzchni
R _a	średnia arytmetyczna szorstkości powierzchni
AFM	Mikroskopia sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy)
FTIR	Spektroskopia absorpcyjna w zakresie podczerwieni z transformacją Fouriera (<i>ang</i> . Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GATR	Osłabione całkowite odbicie przy małych kątach padania (<i>ang.</i> Grazing Angle Attenuated Total Reflection)
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa (<i>ang</i> . Scanning Electron Microscopy)
TGA	Termiczna analiza grawimetryczna (ang. Thermogravimetric Analysis)
UV-Vis	Spektroskopia absorpcyjna w zakresie promieniowania ultrafioletowego i światła widzialnego (<i>ang.</i> Ultraviolet-visible Spectroscopy)
VASE	Zmiennokątowa elipsometria spektroskopowa (<i>ang</i> . Variable Angle Spectroscopic Elipsometry)
XPS	Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (rentgenowskiego) (<i>ang.</i> X–ray Photoelectron Spectroscopy): rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
CP/MAS NMR	Cross Polarization Magic Angle Spinnining Nuclear Magnetic Resonance – Polaryzacja krzyżowa z rotacją próbki pod kątem magicznym magnetyczny rezonans jądrowy
HTP	procesy przenoszenia wodorków (ang. hydrogen transfer processes)
PHMS	Polimetylohydrosiloksan (-HMeSiO-)n
PSE	Poli(silaeter), poli(oksybisdimetylosililen)
² D ₂	oktametylo-1,4-dioksa-2,3,5,6-tetrasilacykloheksan
D_4^H	1,3,5,7-tetrahydrotetrametylocyklotetrasiloksan
DMMS	dimetoksymetylosilan
DEMS	dietoksymetylosilan
HMDS	heksamtylodisilan
TMDSO	1,1,3,3-tetrametylodisiloksan
Me ₂ Si:	sililen
$R_2Si=SiR_2$	silen
$H_2Si=SiH_2$	disilen
$Me_2Si=CH_2$	1,1-dimetylosilen

SiR ₄	silan
R ₂ C:	karben
TPFPB	tris(pentafluorofenylo)boran, B(C₅F₅)₃
M, D, T, Q	struktury Si z określoną ilością sąsiednich atomów tlenu, odpowiednio jednym,
	dwoma, trzema i czterema
EtOH	etanol
DCM	dichlorometan
Sc	Współczynnik przylegania (ang. <i>sticking coefficient</i>) termin używany w fizyce
	powierzchni do opisania stosunku liczby cząsteczek (lub atomow) adsorbatu, które
	adsorbują, czyli "przyklejają się" do powierzchni, do całkowitej liczby atomow, które
	uderzają w tę powierzchnię w tym samym przedziale czasu. Wspołczynnik jest tunkcją
	temperatury powierzchni, pokrycia powierzchni (0) i struktury, a także energii
	Kinetycznej uderzających cząstek.
MIFC	Mass Flow Controller (regulator przepływu masy)
d	forma knystaliazna materiału
C T	
0	naprężenie wewnętrzne
Λ	ulugosci fall
ρ Γ	gęstosc materialu
	energia aktywacji nezerne ciente odcorneji prokurcorću worstvu no nowierzebni wzrostu
ΔΠ _{ad} Τ	tomporatura podłoża
IS F	
F k	szybköse przeprywu grubaściowa wydajność wzrostu warstwy. Wydajność procesu CVD okroślona
ĸd	grubosciowa wydajność wzrostu warstwy. Wydajność procesu CVD okresiona równaniom: $k = r/E$ adzie r – grubościowa szybkość wzrostu warstwy. 2 Eject
	Townament. $R_d = I_d/F$, guzie $I_d = grubosciowa szybkosc wzrostu warstwy, a F jest$
k	wagową szybkością przepływu substratu masowa wydajność wzrostu warstwy. Wydajność procosu CVD okroślona równaniom:
ĸm	inasowa wydajność wzrostu warstwy. Wydajność procesu CVD okresiona rownaniem. k $=r/F$ gdzie r wzgowa szubkość wzrostu wzrstwy a Fiest wzgowa szubkościa
	m-Im/F, guzie Im – wagowa szybkosc wziosłu waistwy, a F jest wagową szybkoscią
r.	przeprywu substratu
r r	grubosciówa szybkość wzrostu warstwy
sccm	ang Standard Cubic Centimeter per Minute (standardowy centymetr sześcienny na
SCCIII	minute)
n. RI	współczynnik załamania światła (Refraction Index)
k	współczynnik ekstynkcji
D	ciśnienie
P	moc
н	twardość
E	moduł spreżystości
	1 6 7

1. WSTĘP

1.1 Tlenowęglik krzemu SiOC - właściwości i zastosowanie

Tlenowęglik krzemu (SiOC), który można uważać za klasę węglika krzemu z domieszką tlenu, to materiał kompozytowy o unikalnych właściwościach, które wynikają z obecności dwóch różnych wiązań chemicznych: Si-C (węglika krzemu) oraz Si-O (tlenku krzemu). Współcześnie można go wytwarzać z małocząsteczkowych związków krzemoorganicznych lub krzemowych prekursorów polimerowych. Określa się go wówczas jako materiał ceramiczny pochodzenia polimerowego (polymer derived ceramics – PDCs).¹ Tlenowęglik krzemu może występować w formie amorficznej (a-SiOC) lub krystalicznej (c-SiOC). a-SiOC nie posiada uporządkowanej struktury i charakteryzuje się wyższą wytrzymałością mechaniczną i twardością w porównaniu do czystego krzemu amorficznego. Krystaliczny tlenowęglik krzemu posiada uporządkowaną strukturę (dalekiego zasięgu) i może tworzyć różne polimorfy. Wykazuje on również wyższą przewodność cieplną oraz elektryczną w porównaniu do amorficznej odmiany. Barwa, od przezroczystej, poprzez szarą do czarnej, zależy od procentowej zawartości węgla i tlenu. Skład i mikrostrukturę tlenowęglika krzemu (SiOC) można dostosować za pomocą stechiometrii wyjściowych prekursorów, obróbki cieplnej, atmosfery pirolizy i potencjalnych dodatków, co umożliwia przygotowanie SiOC bogatego w C lub SiOC bogatego w O. Skład układu SiOC jest zazwyczaj prezentowany na trójkątnym diagramie fazowym, którego wierzchołkami są Si, O i C (Rys. 1.1). Ogólny skład SiOC można najpierw rozdzielić fazowo na wolny węgiel i amorficzny SiO_xC_y, który znajduje się na linii pomiędzy "bokiem" krzemionkowym i węglikowym SiC. Wzór chemiczny można wyrazić jako SiO_{2(1-x)}C_x + yC, przy czym całkowita ilość węgla wynosi x+y. Następnie z fazy SiO_xC_y można wyodrębnić SiC, SiO₂ i stechiometrie pośrednie SiOC (SiOC₃, SiO_2C_2 i SiO_3C).



Rys. 1.1. Diagram fazowy tlenowęglika krzemu SiOC.

Zmiany udziału procentowego poszczególnych składników układu pozwalają na kształtowanie właściwości chemicznych, mechanicznych i fizycznych otrzymywanego tlenowęglika krzemu. Zwiększenie zawartości węglika krzemu (SiC) w układzie powoduje wzrost twardości oraz odporności na ścieranie, poprawia stabilność termiczną oraz wytrzymałość mechaniczną. Zwiększenie zawartości węgla (C) powoduje poprawienie właściwości przewodzących (zwłaszcza, kiedy węgiel jest w formie grafitu). Większa zawartość węgla obniża twardość wyjściowego materiału oraz zwiększa odporności na korozję i utlenianie. Wpływa również

na obniżenie twardości oraz zwiększa właściwości izolacyjne (termiczne i elektryczne). Zatem poprzez odpowiednie dostosowanie zawartości poszczególnych składników układu jest możliwe uzyskanie SiOC o pożądanych właściwościach mechanicznych, termicznych i chemicznych, co jest kluczowe w implementacjach technologicznych. Rosnąca popularność tlenowęglika krzemu jako materiału technologicznego w ostatnich latach wynika z jego zastosowań w produkcji nowych materiałów.

Szczególne zainteresowania badawcze skupiają cienkowarstwowe materiały z tlenowęglika krzemu wytwarzane z prekursorów krzemoorganicznych. Warstwy takie mają amorficzną strukturę uwodornioną, tzn. oprócz atomów krzemu, tlenu i węgla w różnych proporcjach (a-SiO_xC_y:H, x<2, y>0) zawierają jednocześnie atomy H. Charakteryzują się one również wysoką stabilnością termiczną, trwałością, odpornością na korozję /utlenianie i innymi unikalnymi właściwościami, takimi jak szeroki zakres stałej dielektrycznej o wartościach od 2.4 do 3.9, bardzo niski współczynnik absorpcji UV, szerokie pasmo wzbronione, regulowany współczynnik załamania światła, wysoką twardość i moduł sprężystości oraz niskie naprężenia.²⁻⁸ Z tego powodu również zakres zastosowań materiałów warstwowych z tlenowęglika krzemu jest szeroki i obejmuje różne dziedziny w tym produkcję przyrostową (druk 3D), urządzenia energetyczne, zaawansowaną optykę i elektronikę. Warstwy SiOC znalazły swoje specyficzne zastosowania w emiterach światła⁹, filtrach optycznych¹⁰, powłokach ochronnych i funkcjonalnych^{11, 12}, materiałach do magazynowania wodoru, czujnikach⁵, jako komponenty w ceramicznych materiałach anodowych do ogniw litowojonowych¹³, dielektryki w układach scalonych¹⁴, powłoki w urządzeniach biomedycznych i implantach¹⁵, powłoki ochronne elementów elektronicznych przed czynnikami środowiskowymi, itp.

Istnieje wiele dróg syntezy cienkowarstwowych materiałów SiOC z prekursorów krzemoorganicznych, do których można zaliczyć pirolizę, metodę zol–żel i metody fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej (PVD, CVD).

1.2 Metody otrzymywania cienkich powłok

1.2.1 Fizyczne osadzanie z fazy gazowej PVD

Metoda PVD polega na osadzaniu atomów lub cząstek w postaci par otrzymanych z różnych związków źródłowych. Pary transportowane są pod obniżonym ciśnieniem do powierzchni podłoża, gdzie następuje ich kondensacja i wzrost nakładanej powłoki.

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej ma szeroki wachlarz zastosowań, głównie ze względu na niską temperaturę procesu oraz zachowanie składu chemicznego materiału źródłowego. W procesie tym osadzaniu powłok nie towarzyszą żadne przemiany chemiczne; obserwuje się wyłącznie fizyczną zmianę stanu skupienia wprowadzonej substancji. Mechanizm osadzania kontrolowany jest przede wszystkim przez dobór temperatury podłoża oraz ciśnienia i składu atmosfery reakcyjnej. Celem procesu PVD jest wytworzenie cienkich warstw o ściśle określonym składzie, modyfikujących fizyczne i chemiczne właściwości powierzchni.

Metody PVD można podzielić ze względu na sposób uzyskania par materiału i sposób ich osadzania. Stan pary materiału osadzanego można otrzymać w procesie odparowywania (*evaporation*, E) lub napylania (*sputtering*, S). Obie mogą być wspomagane przez zastosowanie dodatkowych procesów fizycznych, np. jonizację. Natomiast osadzanie może przebiegać jako

naparowanie próżniowe o niewielkich prędkościach i niskich energiach cząsteczek oraz w wyniku osadzania jonowego.

Pary materiału można uzyskać poprzez:

- odparowanie termiczne (*thermal evaporation*), w którym gwałtowny wzrost prężności par uzyskuje się przez podgrzanie materiału,

- odparowanie za pomocą skupionej wiązki elektronów z powierzchni targetu (*electron beam evaporation*),

- ablację laserową za pomocą lasera impulsowego (pulsed laser deposition)

 odparowanie w łuku elektrycznym (arc evaporation) za pomocą przyłożenia do elektrod napięcia w sposób ciągły lub impulsowy w próżni, bez stosowania atmosfery gazów roboczych.
 Proces parowania przebiega przy wysokich wartościach prądu a uzyskane pary materiału są zazwyczaj zjonizowane.

Napylanie odbywa się w obecności zjonizowanego gazu (Ar lub He), którego jony mają odpowiednią energię do ablacji atomów z powierzchni targetu. Wyróżnić można:

- napylanie magnetronowe, czyli osadzanie rozpylonych atomów lub jonów w polu magnetycznym (*magnetron sputteriering*). Metoda ta może być wspomagana poprzez kontrolę sygnałem DC lub RF ujemnego napięcia autopolaryzacji oraz poprzez dopasowanie konfiguracji pola magnetycznego. Można ją stosować dla rożnych materiałów o wysokiej temperaturze topnienia.

- napylanie hybrydowe, mające charakter wieloźródłowy i wieloetapowy. Np. napylanie magnetronowe wspomagane przez wiązkę jonów (*Ion Beam-Assisted Magnetron Sputtering*), napylanie podwójną wiązką jonów (*Dual Ion Beam Sputtering*), w której stosowane są dwie wiązki jonów pierwotnych umożliwiające rozpylenie materiału targetu oraz utlenianie lub densyfikację napylanego materiału, napylanie łukowo-magnetronowe. Osadzanie powłok PVD może odbywać się na podłożach wrażliwych na temperaturę

1.2.2 Metoda pirolityczna

Metoda pirolityczna stanowi rozpowszechniony sposób syntezy tlenowęglika krzemu (SiOC). ¹⁶ Proces ten polega na termicznej degradacji (pirolizie) odpowiednich prepolimerów krzemoorganicznych w atmosferze obojętnej bądź redukcyjnej (osłona gazowa). Metoda ta jest ceniona za swoją zdolność do wytwarzania materiałów o wysokiej czystości oraz precyzyjnej kontroli składu chemicznego. Najpowszechniej stosowanymi prekursorami w metodzie pirolitycznej są prepolimery krzemoorganiczne. Proces otrzymywania tlenowęglika krzemu przez pirolizę można podzielić na kilka etapów. Etap I obejmuje syntezę chemiczną prepolimerów. W etapie II prepolimery są poddawane sieciowaniu (*cross-linking*) poprzez ogrzewanie w temperaturach 150-400°C w atmosferze gazu obojętnego (np. argonu, azotu) bądź reaktywnego. Ten proces powoduje utworzenie sieci trójwymiarowej (3D). Etap III to obróbka termiczna - usieciowany materiał jest poddawany wysokotemperaturowej pirolizie w temperaturze 1000-1500°C w atmosferze obojętnej lub redukcyjnej. Wysoka temperatura powoduje rozkład chemiczny prepolimerów, prowadząc do powstania SiOC. Mechanizm reakcji przedstawia się następująco. Usieciowane prepolimery podczas pirolizy rozkładają się

na mniejsze cząsteczki, które następnie kondensują, tworząc stały produkt SiOC. Gazowe produkty uboczne, takie jak wodór (H₂), metan (CH₄), i inne węglowodory, są usuwane z reaktora. Kluczowymi parametrami procesu pirolizy są temperatura, czas, atmosfera gazowa i szybkość ogrzewania. Precyzyjna kontrola tych parametrów pozwala na kontrolowanie procentowej zawartości poszczególnych składników tlenowęglika krzemu. Zaletą tej metody jest duża czystość materiału. Metoda ta umożliwia również precyzyjną kontrolę składu chemicznego końcowego produktu poprzez dobór odpowiednich prekursorów i warunków procesu. Niewątpliwą jej zaletą jest także możliwość formowania cienkich warstw, włókien lub monolitowej. Zastosowanie tlenowęglika krzemu wytworzonego metodą pirolityczną jest szerokie. Obejmuje elementy konstrukcyjne oraz izolacyjne w urządzeniach pracujących w wysokich temperaturach, takich jak reaktory czy piece. Metodą tą można wytwarzać warstwy ochronne na powierzchniach metalowych, ceramice i innych materiałach, narażonych na korozję i zużycie oraz materiały kompozytowe (wzmocnienie włókien) stosowane w lotnictwie i aeronautyce lub w membranach filtracyjnych. Wadą metody pirolitycznej jest wysoka temperatura, która ogranicza jej zastosowanie.

1.2.3 Osadzanie z fazy ciekłej – metoda zol-żel^{17, 18}

Wytwarzanie cienkich warstw z fazy ciekłej LPD (Liquid Phase Deposition) jest alternatywą dla metod próżniowych. Technika obejmuje przede wszystkim metodę zol-żel (sol-gel), która polega na wytworzeniu zolu - koloidu w wyniku reakcji hydrolizy i koagulacji prekursorów alkoholanowych. Roztwory wykonuje się z różnych rodzajów prekursorów metaloorganicznych, takich jak tetraetoksysilan, octan cynku, siarczan cyrkonu czy tetrachlorek tytanu. W przypadku syntezy SiOC powszechnie stosowanymi prekursorami są alkoksysilany. Po nałożeniu roztworu na podłoże w trakcie odparowywania rozpuszczalnika tworzy się powłoka żelowa. Wykorzystywane są różne techniki nanoszenia m.in. wirowanie (spin coating), zanurzenie (dip coating), pokrywanie kapilarne (capillary coating), natrysk (spray coating), wylewanie (pouring) – równomierne rozlewanie zolu po nachylonym podłożu, sitodruk na powierzchni tkaniny (screen printing).

Kluczowym elementem metody zol-żel jest odpowiedni roztwór koloidalny (zol). W procesie przygotowania zolu należy odpowiednio dobrać prekursor, rozpuszczalnik i katalizator (kwasowy lub zasadowy). Reakcje zol-żel są wrażliwe na pH roztworu, stężenie prekursora oraz katalizatora, rodzaj, polarność i ilość rozpuszczalnika, temperaturę. Po wstępnym usunięciu rozpuszczalnika utworzony żel poddawany jest dalszemu suszeniu. Proces żelowania powinien być kontrolowany ze względu na lepkość, ponieważ w głównej mierze ten parametr wpływa na grubość i jakości warstwy. Odparowanie prowadzi do dalszych procesów polikondensacji i zagęszczania się struktury oraz utleniania. Uzyskaną strukturę żelową warstwy poddaje się kontrolowanemu wypalaniu. Warstwy, które nie będą stosowane w środowisku korozyjnym, o niskim narażeniu na działania mechaniczne wypala się w temperaturach 150°-250°C. Ceramizacji warstw z utworzeniem tlenowęglika krzemu dokonuje się w temperaturach 800°-1200°C (Rys. 1.2).

Obróbka termiczna warstw uzyskanych metodą zol-żel jest istotna dla ich jakości. W procesach suszenia warstwy mogą pękać ze względu na powstające duże naprężenia powierzchniowe. Zjawisko to można ograniczyć stosując różnego typu napełniacze redukujące powstawanie skurczu.



Rys. 1.2. Schemat przebiegu procesu zol-żel.

Metoda zol-żel stawia duże wymagania technologiczne co do stałości parametrów, ale umożliwia nakładanie dobrej jakości warstw o jednorodnym składzie chemicznym i dużej czystości. Jest procesem niskotemperaturowym, a wytworzone materiały są kompatybilne z polimerami i wykazują się porowatością o skali niespotykanej w innych metodach. Zaletą jest możliwość formowania różnych kształtów i struktur o kontrolowanej hydrofobowości ich powierzchni. Materiały są dość kruche, dlatego wymagana jest duża ostrożność przy formowaniu kształtów. Wadą metody jest również złożoność procesu oraz jej czasochłonność podczas suszenia i wypalania. Metodę zol–żel w kontekście syntezy SiOC stosuje się do wytwarzania warstw ochronnych na powierzchniach metalowych i szklanych, membran do filtracji gazów i cieczy w agresywnych środowiskach chemicznych oraz jako warstwy buforowe i antyrefleksyjne w urządzeniach optoelektronicznych.

1.2.4 Osadzanie z fazy ciekłej - powłoki silikonowe otrzymywane w procesach samorestrukturyzacji polihydrometylosiloksanów z przeniesieniem wodorku

Alternatywną do metody zol-żel otrzymywania materiałów siloksanowych typu SiOC:H są powłoki z usieciowanych polimerów siloksanowych. Sieciowanie to łączenie łańcuchów siloksanowych z utworzeniem ich sieci przestrzennej. Zwykle poprzedzone jest ono rozgałęzieniem polimeru. Sieciowanie polimerów siloksanowych można osiągnąć w wyniku (a) reakcji kondensacji polimeru funkcjonalizowanego silanolem lub inną grupą ulegającą hydrolizie ze środkiem sieciującym zawierającym reaktywne grupy, takim jak alkoksysilan, acetoksysilan, (b) przez addycję do wiązań podwójnych polegającą na reakcji hydrosililowania polimerów silikonowych zawierających grupy winylowe lub allilowe z Si-H funkcjonalnymi środkami sieciującymi w obecności katalizatora, np. kompleksu platynowego Karstedta i (c) sieciowanie wolnorodnikowe w wysokich temperaturach z udziałem inicjatorów azowych lub nadtlenkowych.¹⁹

Ostatnio zaproponowano nową metodę tworzenia sieci polisiloksanowej z liniowego polihydrosiloksanu, $-(HMeSiO)_{n}$.²⁰ Handlowo dostępny liniowy polihydrometylosiloksan (PHMS) może ulegać samorestrukturyzacji w temperaturze pokojowej. Proces ten polega na przeniesieniu wodorku pomiędzy atomami krzemu w obecności katalitycznych ilości tris(pentafluorofenylo)boranu (TPFPB, B(C₆F₅)₃). Ta restrukturyzacja przeprowadzona w toluenie, pozwala na przekształcenie liniowego PHMS o stosunkowo małej masie cząsteczkowej 10⁵–10⁶ D. Polimer ten można dalej restrukturyzować w nierozpuszczalny, silnie usieciowany materiał. Sieciowanie tworzy czystą sieć metylosiloksanową, bez obecności produktów ubocznych. Reakcje restrukturyzacji zachodzą w warunkach bezwodnych, przy nieobecności grup silanolowych lub innych grup protonowych. Po utwardzeniu katalizator ulega dezaktywacji w umiarkowanie podwyższonej temperaturze. Zatem proces

restrukturyzacji PHMS można wykorzystać do wytwarzania cienkich, w pełni usieciowane powłok siloksanowch. Mechanizm restrukturyzacji PHMS jest analogiczny do polimeryzacji z otwarciem pierścienia z przeniesieniem wodorku dla 1,3,5,7tetrahydrotetrametylocyklotetrasiloksanu (D4^H) (Rys. 1.3). ²¹ Polimeryzacja ta jest katalizowana przez TPFPB i zachodzi w wyniku przeniesienia wodorku z krzemu na krzem z otwarciem wiązania siloksanowego w cyklicznym monomerze i dodanie go do rosnącego łańcucha polimeru poprzez utworzenie nowego wiązania siloksanowego. ²¹ Polimeryzacji towarzyszy rozgałęzianie utworzonego polimeru, które zachodzi poprzez przeniesienie wodorku zgodnie z ogólnym równaniem przedstawionym na Rys. 1.3.



Rys. 1.3. Schemat inicjacji polimeryzacji z przeniesieniem wodorku w monomerze D4^H.²¹

Rozgałęzienia powstają kosztem wydzielania się lotnego metylosilanu (Rys. 1.4).



Rys. 1.4. Sieciowaniu z udziałem jednostek wodorosiloksanowych (HMeSiO) towarzyszy wydzielanie gazowego MeSiH₃.²⁰

Procesy sieciowania z udziałem jednostek wodorosiloksanowych i w połączeniu z innymi ugrupowaniami funkcjonalnymi mogą znaleźć odbiór w zastosowaniach optycznych jako kapsułki do diod elektroluminescencyjnych (LED), podłoża wyświetlaczy, jako kleje optyczne, filtry optyczne, mikrosoczewki, siatki rozczepiające światło, powłoki antyrefleksyjne, warstwy pułapkujące światło, falowody, itp..

1.2.5 Metody chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) definiuje się jako grupę procesów, w których substraty do nakładania powłok transportowane są w postaci lotnych związków do reaktora z umieszczonym podłożem, na którym zachodzą warstwotwórcze reakcje chemiczne.^{22, 23} Termin chemiczne osadzanie z fazy gazowej został wprowadzony do nauki w 1960 roku przez Johna M. Blochera Jr., który chciał odróżnić osadzanie chemiczne od fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD).²⁴ Burzliwy rozwój w obszarze materiałów elektronicznych w latach 60 i 70 XX w. sprawił, że procesy CVD stały się kluczowe z uwagi na ich możliwości pełnego kontrolowania w zakresie definiowania i powtarzalności grubości powłok oraz czystości ich nakładania. W ostatnim czasie potrzeba wytwarzania materiałów

elektronicznych o coraz większej skali integracji spowodowały dalszy rozwój procesów chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz zaowocowały wytwarzaniem materiałów niskowymiarowych, takich jak nanorurki węglowe, grafen czy halogenki metali przejściowych. ^{25, 26} Kolejną dziedziną zastosowania metod CVD stała się inżynieria materiałów narzędziowych. ²⁷ Powłoki CVD nakładane na narzędzia skrawające mają zazwyczaj strukturę wielowarstwową (*multilayer*) i składają się głównie z następujących materiałów: TiN, TiC, TiC_{1-x}N_x, Al₂O₃. ²⁸ Nakładane na powierzchnie narzędzi skrawających cienkie warstwy mają bardzo wysoką twardość oraz odporność na ścieranie, co diametralnie zwiększa ich trwałość.

Procesy CVD przeprowadzane są w procesowych komorach próżniowych, w których zachodzą reakcje chemiczne na powierzchni pokrywanego elementu. Komora może być wykonana z metalu lub szkła odpornego na wysokie temperatury i jest wyposażona w układy inicjujące reakcje, np. grzanie, wspomaganie plazmowe (p*lasma enhanced chemical vapor deposition*, PE-CVD) (Rys. 1.5)



Rys. 1.5. Aparatura do nakładania powłok metodą hybrydową: termicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganiem plazmowym (*thermal* CVD/PE-CVD).²⁹

Powłoki nakładane są z użyciem jednego lub kilku prekursorów. Ich precyzyjne dozowanie do komory reakcyjnej odbywa się przy wykorzystaniu elektronicznych przepływomierzy masowych, które są sterowane za pomocą komputerowego systemu kontrolowania procesem CVD. W przypadku podawania prekursorów, które podczas reakcji mogą wytwarzać pary agresywnych substancji stosuje się filtry i pułapki tych substancji w celu zapobieżeniu uszkodzenia układu wytwarzającego próżnię. Techniki chemicznego osadzania z fazy gazowej można sklasyfikować z uwzględnieniem:

a) ciśnienia panującego w komorze reakcyjnej - ciśnienie jest kluczowym parametrem każdego procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej, ponieważ determinuje szybkość osadzania, grubość oraz homogeniczność nakładanych powłok:

AP-CVD (*Atmospheric Pressure*) – chemiczne osadzanie z fazy gazowej przy ciśnieniu atmosferycznym. Metoda jest stosowana głownie do nakładania powłok tlenkowych.

LP-CVD (*Low Pressure*) – chemiczne osadzanie z fazy gazowej pod zmniejszonym ciśnieniem z wykorzystaniem próżni średniej 10–1300 Pa. Wykorzystując to rozwiązanie można otrzymywać cienkie warstwy metaliczne: ³⁰ z aluminium (AI), wolframu (W), tantalu (Ta), molibdenu (Mo), platyny (Pt), krzemionki (SiO₂), ³¹ itp. ^{32, 33}.

UHV-CVD (*Ultrahigh Vacuum*) - procesy w tej technice przebiegają przy bardzo niskim ciśnieniu poniżej 10^{-6} Pa, pozwalają jednak na otrzymywanie bardzo czystych warstw. Za pomocą tej techniki można otrzymywać warstwy wykorzystywane w elektronice, głownie krzemowe, germanowe³⁴ i stopowe Si_{1-x} Ge_x.³⁵

b) kontroli temperatury podłoża, które dzielą się na techniki typu *hot wall* ³⁶ (grzanie całej objętości komory procesowej) oraz *cold wall* ³⁷ (grzane jest tylko podłoże z osadzaną powłoką). Odmianą techniki CVD pozwalającej precyzyjnie ogrzewać podłoże z próbką jest metoda *Rapid Thermal*-CVD. ³⁸ Bezpośrednie, precyzyjnie kontrolowane strefy grzania pozwala ograniczać niepożądane reakcje zachodzące w fazie gazowej, które mogą doprowadzić do wytworzenia się zanieczyszczeń otrzymywanej powłoki. Procesy wymagające termicznej aktywacji reakcji chemicznych są niekorzystne dla podłoży polimerowych ze względu na ich niską odporność termiczną.

c) metody aktywacji reakcji chemicznych z udziałem plazmy PE-CVD (*Plasma Enhanced* CVD) ⁴⁰. Rozwiązanie to pozwala na obniżenie temperatury reakcji chemicznych. W tym przypadku energia elektryczna nie służy do wytworzenia energii cieplnej tylko jest inicjatorem reakcji homogenicznych, które uczestniczą w heteroorganicznych reakcjach prowadzących do wytworzenia powłoki. W wyniku zderzeń niesprężystych pomiędzy elektronami a cząsteczkami prekursora tworzone są reaktywne związki. Jednocześnie dochodzi do podgrzewania powierzchni pokrywanego podłoża przez bombardowania wiązką jonów, fotonów oraz elektronów. Można tutaj wyróżnić takie techniki plazmowe jak: MWP-CVD (*Microwave Plasma – Assisted* CVD), ³⁹ RPE-CVD (*Remote Plasma Enhanced* CVD), ⁴¹ LEP-CVD (*Low Energy Plasma Enhanced* CVD). ⁴²

d) metody z udziałem prekursorów metaloorganicznych MO-CVD (*metaloorganic* CVD). Technika ta polega na doprowadzeniu do reaktora par związku metaloorganicznego oraz innych gazów lub związków chemicznych (amoniak, wodór, fosforowodór), które mogą reagować ze związkiem wyjściowym, prowadząc zwykle do jego częściowej redukcji. Proces osadzania jest efektem zarówno reakcji między substratami gazowymi, jak i procesów fizycznych (piroliza i epitaksja). W rezultacie otrzymuje się regularne, czyste chemicznie warstwy o właściwościach półprzewodnikowych. Prekursory metaloorganiczne to zazwyczaj proste kompleksy alkilowe metali i półmetali III, IV i V grupy głównej układu okresowego. Proces osadzania nie wymaga uzyskania wysokiej próżni. Technika ta jest jedną z metod otrzymywania półprzewodnikowych materiałów do produkcji takich urządzeń jak diody laserowe, elektroluminescencyjne czy ogniwa słoneczne.

e) metody inicjowane światłem w zakresie jonizacyjnym PI-CVD (*photoinitiated* CVD), które polegają na odziaływaniu wiązki światła w zakresie jonizacyjnym z prekursorem w fazie gazowej lub bezpośrednio z powierzchnią podłoża⁴³

f) chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomagane laserowo L-CVD (*laser* CVD), Metoda ta również wykorzystuje do aktywacji wiązkę laserową, która umożliwia precyzyjne osadzanie powłoki.⁴⁴

g) metoda hybrydowa HP-CVD (*hybrid physical* CVD) czyli technika, która jest połączeniem chemicznego i fizycznego osadzania z fazy gazowej.⁴⁵

1.2.6 Mechanizmy reakcji chemicznych w procesach CVD

Mechanizmy reakcji chemicznych w procesach chemicznego osadzania z fazy gazowej są bardzo złożone. W objętości komory reakcyjnej, w której zachodzi depozycja powłoki można wyróżnić kilka stref, które wpływają istotnie na przebieg procesu CVD (Rys. 1.6): a) strefę przepływu strumienia głównego, która charakteryzuje się wymuszonym, równoległym albo prostopadłym do powierzchni pokrywanego detalu przepływem gazowych reagentów i b) warstwe graniczną (dyfuzyjną), która występuje na granicy podłoże – faza gazowa z innym stężeniem reagentów wynikającym z różnej szybkości przepływu reagentów biorących udział w procesie oraz innej temperatury w stosunku do przepływu strumienia głównego. 46, 47 W warstwie granicznej ma miejsce transport gazowych reagentów ze strumienia głównego do pokrywanego detalu. Transport ten zachodzi, na drodze dyfuzji, a nie konwekcji, głównie w gradientach stężeń. Na skutek przebiegu reakcji chemicznych, zarówno na powierzchni podłoża, jak i w jego otoczeniu, warstwa par (gazowa) kontaktująca się z podłożem zostaje zubożona o składniki biorące udział w tych reakcjach. Prowadzi to do powstania znacznych gradientów stężeń, które wymuszają transport reagentów w kierunku pokrywanego podłoża. W warstwie granicznej mogą wystąpić reakcje homogeniczne, podczas których powstają warstwotwórcze produkty pośrednie, które są aktywne względem podłoża. Produkty tych reakcji odgrywają istotną rolę w depozycji powłoki, wpływając na szybkość jej wzrostu i jakość. Np., przy przesyceniu produktów pośrednich dochodzi do tworzenia się i wzrostu zarodków w fazie gazowej, a następnie osadzania się w postaci proszków. Ważnym elementem procesu jest tworzenie się tzw. warstwy przejściowej, która znacząco zwiększa adhezję powłoki do podłoża. Takie zjawisko przebiega w przypadku ogrzewanego podłoża do wysokich temperatur.



Rys. 1.6. Mechanizm procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej. ⁴⁸ Opis oznaczeń w tekście.

Metoda CVD, jak już zostało wspominane, jest oparta na reakcjach chemicznych w fazie gazowej w obrębie reaktora. Proces można opisać poprzez następujące procesy elementarne: 48, 49

- 1. Swobodna lub wymuszona konwekcja reagentów gazowych do warstwy granicznej.
- 2. Reakcje chemiczne w fazie gazowej tworzące związki pośrednie.
- 3. Adsorpcja reagentów gazowych na powierzchni podłoża.
- 4. Migracja atomów/jonów na powierzchni do miejsc uprzywilejowanych energetycznie.
- 5. Reakcje heterogeniczne zachodzące w obrębie podłoża wytwarzające półprodukty i produkty uboczne ze wzrostem powłoki, w szczególności dla powłok o dużej gęstości.
- 6. Usuwanie z warstwy granicznej gazowych półproduktów ubocznych w wyniku konwencji lub desorpcji.
- 7. Usuwanie nieprzereagowanych gazowych prekursorów i produktów ubocznych z obszaru komory reakcyjnej.

Wymienione wyżej procesy mogą zachodzić jednocześnie lub kolejno po sobie. W procesach następujących jeden po drugim szybkość tworzenia powłoki na podłożu ograniczona jest procesem najwolniejszym, natomiast w przypadku procesów przebiegających jednocześnie szybkość wzrostu powłoki jest limitowana procesem najszybciej zachodzącym. Do procesów równoczesnych można zaliczyć: dyfuzję powierzchniową, reakcje chemiczne przebiegające na powierzchni podłoża oraz zarodkowanie. Największy wpływ na szybkość wzrostu powłoki mają takie parametry osadzania jak: temperatura, ciśnienie i szybkość przepływu reagentów (Rys. 1.7.).



Rys. 1.7. Wpływ temperatury na szybkość tworzenia powłoki dla różnych wartości ciśnienia w komorze reakcyjnej. ⁴⁶ p1 i p2 oznaczają różne ciśnienia w reaktorze CVD, gdzie p1>p2. Wyższe ciśnienie (p1) powoduje, że kontrola wzrostu jest zdominowana przez transport masy, ponieważ w takich warunkach cząsteczki mają mniejszą swobodę ruchu i są bardziej skłonne do reakcji z powierzchnią. Tk_(p1) i Tk_(p2) to temperatury krytyczne dla danego ciśnienia. Powyżej tych temperatur kontrola procesu przechodzi od kontroli przez transport masy do kontroli przez reakcje powierzchniowe. Oznacza to, że przy niższych temperaturach (dla danej wartości ciśnienia) reakcje chemiczne na powierzchni są ograniczone, a główną barierą jest dostarczanie reagentów do powierzchni.

W procesach przebiegających w niższych temperaturach podłoża oraz przy obniżonym ciśnieniu najwolniej zachodzącymi są procesy heterogeniczne reakcje chemiczne kontrolowane dyfuzją powierzchniową, zarodkowanie oraz wzrost powłoki a następnie

desorpcja produktów ubocznych z powierzchni nakładanej powłoki. Zależność szybkości wzrostu powłoki od temperatury w tych procesach opisuje równanie Arrheniusa:

$$\mathbf{k} = A \exp\left(-\frac{\mathbf{E}a}{\mathbf{k}T}\right)$$

gdzie: k jest szybkością reakcji lub szybkością zachodzącego procesu powierzchniowego w temperaturze T, A – stała Arrheniusa (czynnik częstości zderzeń), E_a – energia aktywacji procesu.

Przy nakładaniu powłok w wysokich temperaturach cząsteczki reagentów, które docierają do podłoża zostają zużyte natychmiast na tworzenie powłoki. Szybkość wzrostu kontrolowana jest szybkością dostarczania reagentów do reaktora (Rys. 1.8).



szybkość przepływu gazów

Rys. 1.8. Wpływ szybkości przepływu reagentów na szybkość tworzenia powłoki.⁴⁶

Procesy CVD można prowadzić z udziałem jednego lub kilku reagentów. W niektórych przypadkach w reakcji chemicznej bierze udział również podłoże (przykładem jest wytworzenie warstw SiO₂ na podłożu krzemowym). ⁵⁰ Dobierając reakcje chemiczne trzeba zwrócić uwagę na ograniczenia, które wynikają z właściwości podłoża.

Reakcje chemiczne prekursorów w procesach chemicznego osadzania z fazy gazowej dzielą się na:

- 1) reakcje rozkładu,
- 2) reakcje redukcji halogenków przez wodór lub metal,
- 3) reakcje transportu.

Ad 1) Reakcje rozkładu

Substratami w reakcjach rozkładu są związki organiczne i nieorganiczne. Wyróżniamy reakcje wysokotemperaturowe, które przebiegają w temperaturach powyżej 1000°C oraz niskotemperaturowe.

Ni(CO)₄ → Ni + 4CO (200-300 °C) SiH₄ → Si + 2H₂ (800-1300 °C) CH₄ → C + 2H₂ (1000-2000 °C)

Związki chemiczne, które rozkładają się w wysokiej temperaturze to przede wszystkim chlorki metali i niektóre jodki, natomiast niskotemperaturowe reakcje rozkładu są charakterystyczne dla wodorków metali, większości związków metaloorganicznych i karbonylków metali. Reakcje rozkładu zazwyczaj wymagają jednego chemicznie aktywnego gazu, jednak wiele z nich prowadzi do rozkładu gazu na więcej niż jeden związek nielotny (powłoki otrzymywane z prekursorów metaloorganicznych) i nakładane warstwy mogą ulegać zanieczyszczeniu węglem.

Ad 2) Reakcje redukcji

Reakcje redukcji są szczególnym przypadkiem reakcji rozkładu z udziałem chemicznie aktywnego pierwiastka (reduktora). Nakładanie powłoki z udziałem reakcji redukcji przebiega przy obniżonej temperaturze (niższej niż w przypadku reakcji rozkładu). Reduktorami mogą być wodór lub pary metali. Dobierając aktywność pierwiastka redukującego można wpływać na szybkość reakcji. Aktywność reduktorów dla halogenków przedstawia się następująco:

Pierwiastek redukujący, który jest położony dalej w szeregu aktywności metali posiada większą zdolność redukcyjną i analogicznie szybkość przebiegu reakcji. Duże szybkości reakcji mogą być przyczyną zarodkowania w fazie gazowej i zamiast powłoki produktem takich reakcji może być proszek (nano- lub mikrometryczny), dlatego w przypadku użycia reduktorów metalicznych należy określać ich ilość z równania reakcji, ponieważ nadmiar reduktora prowadzi do zanieczyszczenia powłoki.

Ad 3) Reakcje transportu chemicznego

Reakcje transportu chemicznego to takie reakcje, w których materiał nakładanej powłoki transportowany jest w postaci lotnego związku ze źródła do miejsca nakładania i charakteryzuje się trzema, następującymi po sobie etapami:

- przejścia materiału źródła w lotny związek chemiczny,

- transportu lotnego związku chemicznego ze źródła do podłoża,

- rozkładu lotnego związku z wytworzeniem powłoki.

W przypadku reakcji transportu chemicznego, po przedostaniu się lotnych substratów reakcji chemicznych źródła do podłoża, następuje zmiana stanu równowagi reakcji w kierunku rozkładu użytego związku i wydzielenie się osadzanego pierwiastka. Przykładem takiej reakcji jest transport tytanu (Ti) w postaci lotnego związku TiCl₂ (chlorku tytanu (II)). Kierunek reakcji jest zależny od doboru temperatury źródła i temperatury podłoża.

$$Ti_{(fs)} + 2NaCl_{(fg)} \leftrightarrow TiCl_{2(fg)} + 2Na_{(fg)}$$

W przypadku reakcji transportu chemicznego istnieje możliwość wpływania na równowagę reakcji poprzez wprowadzenie dodatkowego reagenta redukującego bądź utleniającego transportowany związek. Przykładem takiego rozwiązania jest osadzanie powłok z SiO₂ (tlenku krzemu (IV) transportowanego w postaci lotnego SiO (tlenku krzemu (II).

$$\begin{aligned} Si_{(fs)} + SiO_{2(fg)} & \rightarrow 2SiO_{(fg)} \\ 2SiO_{(fs)} + O_{2(fg)} & \rightarrow 2SiO_{2(fg)} \\ \end{aligned} \tag{podłoże}$$

Zastosowanie w przypadku przeprowadzania reakcji transportu chemicznego mają również reakcje dysproporcjonowania halogenków. W tych reakcjach nakładany pierwiastek, który znajduje się w stanie stałym zostaje przekształcony w lotny związek z uwagi na fakt, że większość pierwiastków w wysokiej temperaturze tworzy z halogenkami lotne związki o mniejszej wartościowości niż w niższej temperaturze. Powstały w wysokiej temperaturze halogenek jest transportowany do strefy o niskiej temperaturze, gdzie zostaje rozłożony na halogenek o niższej wartościowości z równoczesnym osadzeniem się pierwiastka tworzącego powłokę. Przykładem reakcji dysproporcjonowania jest transport krzemu w parach jodu.

$$\begin{split} &\text{Si}_{(\text{fs})} + 2J_{2(\text{fg})} \rightarrow \text{Si}J_{4(\text{fg})} & (\text{źródło par, 1373 K}) \\ &\text{Si}_{(\text{fs})} + \text{Si}J_{4(\text{fg})} \rightarrow 2\text{Si}J_{2(\text{fg})} & (\text{źródło par, 1373 K}) \\ &2\text{Si}J_{2(\text{fg})} \rightarrow \text{Si}_{(\text{fs})} + \text{Si}J_{4(\text{fg})} & (\text{podłoże, 1373 K}) \end{split}$$

Procesy CVD są złożonymi reakcjami chemicznymi zachodzącymi w fazie gazowej, do których należą rekcje pomiędzy fazą gazową i powierzchnią podłoża, desorpcja i chemisorpcja. Warunki procesu nakładania powłok można przewidzieć przeprowadzając analizę równowagi fazowej. Kluczowymi parametrami, które należy uwzględnić to przede wszystkim temperatura, ciśnienie, stężenie prekursorów i ich sposób przepływu, który może być turbulentny lub laminarny. Istotna jest także geometria reaktora. Rozwiązanie równań Gibbsa i wyznaczenie stałej równowagi K pozwala określać nie tylko wydajność reakcji, ale również nadrzędność procesów. ⁵¹ Analiza procesów pod kątem kinetyki reakcji pozwala określić kolejność reakcji. Szybkość procesu zależy od wydajności, i determinowana jest etapem najwolniejszym, czyli transportem masy, dyfuzją do podłoża oraz charakterem reakcji chemicznej. Analiza transportu masy w objętości reaktora pozwala na określenie szybkości dostarczania reagentów w strefę osadzania i determinuje dwa takie parametry jak pęd i energię. Dyfuzja reagentów jest więc uzależniona od temperatury, ciśnienia oraz gradientu stężeń.

1.2.7 Metoda CVD a cienkie warstwy krzemowe a-SiOC:H.

Duże zainteresowanie materiałami cienkowarstwowymi a-SiOC pojawiło się w wyniku poszukiwań nowych dielektryków, które zastąpiłyby warstwy krzemionkowe SiO₂ w szybko rozwijających się zintegrowanych technologiach elektronicznych, energetycznych, w nanotechnice i nauce. ⁵² Osadzanie wysokiej jakości cienkich warstw wiąże się z wieloma wyzwaniami, takimi jak uzyskanie doskonałego (konformalnego) pokrycia powierzchni bez jej utleniania, w tym powierzchni metalowych o niskich prądach upływowych⁵³, pokryć o odpowiednio niskiej stałej dielektrycznej, o kontrolowanej porowatości czy dużej wytrzymałości i integracji mechanicznej. Zaobserwowano, że przy wytwarzaniu dielektryków metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej inicjowanego zimną plazmą (PE-CVD) otrzymuje się powłoki a-SiOC o znaczeniu technologicznym. 54, 55 W metodzie PE-CVD wykorzystuje się indukowane polem elektrycznym wyładowanie jarzeniowe o częstotliwości podczas którego przekazywana jest energia cząsteczkom radiowej, prekursora krzemoorganicznego. W warunkach typowego procesu PE-CVD w środowisku plazmy rozkład cząsteczek prekursora, prowadzący do reakcji warstwotwórczych, ze względu dostępne wysokie energie następuje w sposób nieprzewidywalny. Niepożądanymi skutkami procesu jest m.in. tworzenie wysoce reaktywnych rodników o podwyższonych współczynnikach przylegania, wykazujących skłonność do chemicznego lub fizycznego przyklejania się do podłoża. Wysokie współczynniki przyczepności produktów plazmowych mogą prowadzić do osadzania się warstw SiOC o niskiej konformalności ze względu na ich niską mobilność na powierzchni. Innym poważnym problemem podczas procesu osadzania plazmowego metodą PE-CVD są uszkodzenia materiału wywołane plazmą. 56 Wysokoenergetyczne cząstki plazmy,

takie jak jony, elektrony i fotony, bombardują w sposób ciągły powierzchnię rosnącej warstwy, co może skutkować rozrywaniem wiązań Si-C lub Si-O i tworzeniem ugrupowań Si-H lub Si-OH. Obecność wiązań Si-H w warstwach SiOC prowadzi do wytworzenia ścieżek transportu elektronów i w konsekwencji może powodować znaczne obniżenie właściwości dielektrycznych. Grupy silanolowe Si-OH mogą z kolei powodować powstawanie warstw SiOC o podwyższonych, niekorzystnych stałych dielektrycznych obniżających szybkość działania przyrządów półprzewodnikowych. Ponadto w procesie PE-CVD bardzo często stosuje się utleniacze, takie jak tlen, w celu wytworzenia wiązań Si-O⁵⁷. Jego obecność może prowadzić do ubocznych skutków utleniania zarówno powlekanej powierzchni (np. metalicznej Cu), jak i rosnącej warstwy. Stwierdzono, że zawartość grup Si-OH można zmniejszyć poprzez zastąpienie niektórych wiązań Si-O–Si wiązaniami karbosilanowymi Si–CH₂–Si i końcowymi grupami Si–CH₃ lub poprzez obróbkę chemiczno-termiczną warstwy po jej osadzaniu. ^{4, 58, 59} Istotnym problemem napotykanym w procesach PE-CVD jest tworzenie się proszków w fazie gazowej jako procesu konkurencyjnego w stosunku do osadzania warstw.^{60, 61}

Poprawa jakości warstw w wyniku redukcji ich uszkodzeń w warunkach plazmy, obniżenie temperatury osadzania to ważne kwestie w całym procesie osadzania materiałów cienkowarstwowych. ^{62, 63} Unikalną i alternatywną w stosunku do PE-CVD techniką wytwarzania folii z krzemoorganicznych prekursorów o pożądanym składzie i strukturze jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej indukowane atomowym wodorem wytwarzanym za pomocą zdalnej plazmy wodorowej (*remote hydrogen plasma*). Technika "remote hydrogen plasma CVD" (RHP-CVD) została opracowana i rozwinięta w latach 90-tych w CBMiM PAN w Łodzi przez prof. A. M. Wróbla. Metodą tą można wytwarzać takie nowatorskie materiały cienkowarstwowe jak węglik krzemu SiC, węglikoazotek krzemu SiCN, tlenowęglik krzemu SiOC, które są nieodzownymi komponentami do wytwarzania urządzeń elektronicznych, tranzystorów cienkowarstwowych, pamięci elektronicznych, powłok w wyświetlaczach i ogniwach paneli słonecznych, powłok barierowych o dużej gęstości odpornych na czynniki trawiące lub ograniczające dyfuzję jonów metali (np. miedzi) w strukturach scalonych lub pamięciach. ⁶⁴ Warstwy te ze względu na dużą gęstość mogą mieć również zmniejszoną grubość i pełnić funkcje bariery hermetycznej.

Wodór atomowy, który jest inicjatorem procesu CVD, można wydajnie wytwarzać w mikrofalowej lub indukcyjnej plazmie wodorowej, przy czym reakcje tworzenia warstw zachodzą w strefie oddalonej od promieniowania elektromagnetycznego. Wytworzone rodniki wodorowe występują przeważnie w stanie podstawowym⁶⁵ i reagują jedynie z grupami hydrosililowymi (Si-H) lub disilanowymi (Si-Si) i nie aktywują wiązań krzem-tlen, krzem-węgiel i węgiel-wodór. To odróżnia proces RHP-CVD od wszystkich bezpośrednich procesów plazmowych, w których indywidua warstwotwórcze mogą tworzyć się w wyniku zerwania każdego wiązania w cząsteczce prekursora, nie tylko Si-H lub Si-Si. ^{66, 67}

Warstwy można nakładać na ogrzewane podłoże. Temperatura podłoża (T_S) służy do kontrolowania struktury filmu, a ograniczone ścieżki reakcji rozkładu dostępne poprzez abstrakcję wodoru z prekursora źródłowego umożliwiają zaproponowanie mechanizmów procesu wzrostu filmu. T_S wpływa nie tylko na szybkość wzrostu osadzanych filmów, ale także na pozostałe ważne właściwości fizyczne i chemiczne. W poprzednich pracach wykazano, że reaktor do prowadzenia procesów CVD sprzęgnięty ze zdalną plazmą wodorową (RP) zapewnia odpowiednie warunki do wytwarzania warstw węglika krzemu (a-SiC:H)⁶⁸, węglikoazotku krzemu (a-SiCN:H)^{69, 70} i tlenowęglika krzemu (a-SiOC:H)^{7, 15, 71}, które można wytwarzać w podobnych warunkach z prostych liniowych prekursorów krzemoorganicznych

zawierających w swej strukturze odpowiednie atomy. Cienkie warstwy wykazują doskonałą zgodność pokrycia, są wytrzymałe i mogą być stosowane, np. jako dobre bariery przeciwutleniające lub dyfuzyjne.^{55, 72}

2. CEL I ZAKRES PRACY

Tlenowęglik krzemu w przypadku materiału cienkowarstwowego jest amorficznym szkliwem ceramicznym zawierającym atomy krzemu, tlenu i węgla w różnych proporcjach SiO_xC_y. Zmienna stechiometria umożliwia dostosowanie właściwości fizycznych do zastosowań. Ze względu na wysoką stabilność termiczną, twardość, odporność na korozję i inne unikalne właściwości ma wiele zastosowań w takich dziedzinach, jak wytwarzanie addytywne/ przyrostowe, produkcja akumulatorów litowo-jonowych, zaawansowana optyka, elektronika o wysokiej skali integracji, gdzie SiOC wyparł całkowicie SiO₂ w technologiach VLSI i ULSI.

Warstwy tlenowęglika krzemu są wytwarzane przede wszystkim za pomocą następujących metod:

• rozpylania jonowego z udziałem plazmy wyładowania jarzeniowego RF, gdzie tarczę stanowi węglik krzemu w atmosferze tlenu, lub jest nią mieszanina o różnym stosunku węgla i krzemu w atmosferze tlenu;

• fizycznego osadzania z fazy gazowej za pomocą reaktywnego rozpylania o częstotliwości radiowej PVD

- termicznego procesu CVD
- laserowego procesu CVD

• procesu plazmowego CVD wyładowania mikrofalowego rezonansu elektronowocyklotronowego (ECR-CVD) w mieszaninie silan/metan/tlen;

• bezpośredniego procesu plazmowego CVD (PE-CVD), gdzie prekursorem jest heksametylodisiloksan (HMDSO);

• bezpośredniego procesu plazmowego CVD (PE-CVD), gdzie prekursorem jest heksametylodisilazan (HMDSN) i tlen;

• selektywnego procesu plazmowego CVD (RHP-CVD), gdzie prekursorem jest tetrametylodisiloksan (TMDSO).

Jako prekursorów procesu używa się albo mieszanin gazowych np. tlen/ ozon, silan, metan, albo związków krzemoorganicznych. Zastosowanie tych ostatnich ma szereg zalet, tj.:

- są one nośnikami wiązań węgiel-krzem oraz tlen-krzem, natomiast w przypadku prekursorów wieloźródłowych odpowiednie wiązania muszą być dopiero utworzone;
- tworzenie warstw ze związków krzemoorganicznych przebiega z ograniczonymi wydajnościami, co ułatwia kontrolę grubości super cienkich warstw;

• prekursory krzemoorganiczne są niewybuchowe, niepalne, nietoksyczne i stosunkowo tanie.

Zasadniczym celem podjęcia badań prezentowanych w niniejszej pracy jest wytworzenie materiałów cienkowarstwowych klasy a-SiOC:H w dobrze określonych i jednocześnie łagodnych warunkach fizykochemicznych z użyciem oryginalnej metody CVD i zdalnej plazmy wodorowej z trzech nowych prekursorów warstwotwórczych o różnej strukturze oraz porównanie ich właściwości i mechanizmów depozycji. Dwa z zaproponowanych prekursorów: oktametylo-1,4-dioksa-2,3,5,6-tetrasilacykloheksan (²D₂) i tetrametylo-cyklotetrasiloksan (D4^H) charakteryzują się cykliczną strukturą i posiadają mniej grup metylowych w stosunku do ich liniowego odpowiednika tetrametylodisiloksanu (TMDSO). Jednocześnie związki ²D₂ i D4^H są monomerami, z których otrzymuje się w klasycznych syntezach polimery siloksanowe: odpowiednio polisilaeter (PSE) i polimetylohydrosiloksan (PMHS). Stwarza to możliwość użycia ich jako modelowych odnośników dla polimerowych warstw CVD otrzymywanych na nieogrzewanym podłożu. Trzecią grupą są alkoksyhydrosilany - dimetoksymetylosilan (DMMS), dietoksymetylosilan (DEMS), które wydają się być bardzo interesującymi prekursorami w wytwarzaniu warstw tlenowęglika krzemu ze względu na ich specyficzną reaktywność w reakcjach hydrosililowania i kondensacji wykorzystywanych do syntez materiałów siloksanowych metodami "chemii mokrej" zol-żel. ⁷³ Można oczekiwać, że materiały cienkowarstwowe z ww. prekursorów wytwarzane na ogrzewanym podłożu w zakresie temperatur 30-400°C będą wykazywały unikalne właściwości pokryciowe, mechaniczne i optyczne, ^{57, 74} oraz będą charakteryzować się długotrwałą stabilnością po wytworzeniu. ^{75, 76}

Realizacja założonych celów pracy wymagała przeprowadzenia badań w następującym zakresie:

• rozbudowa reaktora CVD o termostatowaną linię dostarczania prekursora,

• zbadanie wpływu mocy generatora MW wzbudzającego wodorową plazmę zdalną na kinetykę i wydajność procesu RP-CVD, czasu depozycji na wzrost grubość warstwy, szybkości wzrostu warstwy r_d od szybkości przepływu monomeru, ustalenie zależności rzeczywistych przepływów monomeru mierzonych w g·min⁻¹ od nastaw przepływu masy na regulatorze MFC,

• wytworzenie warstw w selektywnym procesie CVD z monomerów krzemoorganicznych, przy czym wybór użytych do tego celu prekursorów jednoźródłowych podyktowany był uzyskaniem warstw tlenowęglika krzemu ^[7,15,78,79],

• charakterystyka uzyskanych warstw za pomocą różnych technik analitycznych, które wykazałyby, że struktura chemiczna i morfologiczna oraz właściwości wytwarzanych warstw krzemowych zależną od prekursora,

• zbadanie wpływu temperatury podłoża na kinetykę, wydajność i mechanizm procesu RHP-CVD,

- zbadanie wpływu temperatury podłoża na budowę chemiczną, strukturę morfologiczną i właściwości warstw tlenowęglika krzemu,
- zbadanie zależności pomiędzy strukturą chemiczną a właściwościami warstw tlenowęglika krzemu wytworzonych z różnych prekursorów,
- ocena możliwości zastosowania wytwarzanych warstw SiOC jako powłok pokryciowych.

Tematyka wytwarzania cienkich warstw z prekursorów krzemoorganicznych w selektywnym procesie plazmowym CVD została zapoczątkowana w CBMiM PAN. Jak dotąd zaowocowała realizacją programu dotyczącego badań nad wytwarzaniem warstw węglika krzemu, węgloazotku krzemu oraz ditlenku krzemu. W oparciu o te badania w 1998 roku powstała praca doktorska Agnieszki Walkiewicz-Pietrzykowskiej pt.: *Wytwarzanie materiałów cienkowarstwowych ze związków krzemoorganicznych w procesie chemicznego nanoszenia z fazy gazowej (CVD) inicjowanym reaktywnymi atomami,* a w 2006 praca doktorska Iwony Błaszczyk-Łężak pt.: *Cienkowarstwowe materiały węgloazotku krzemu wytwarzane z prekursorów krzemoorganicznych w selektywnym procesie plazmowym CVD.* Ściśle zbliżoną do tematyki zagadnień wytwarzania warstw CVD była również praca doktorska Bartosza Głębockiego pt.: *Otrzymywanie i chemiczna modyfikacja powierzchni cienkich warstw krzemowych wytwarzanych z prekursorów krzemoorganicznych w selektywnym procesie CVD.* Prezentowana obecnie praca jest kończącą cykl badań nad otrzymywaniem warstw

tlenowęglika krzemu. Wyniki badań prowadzonych w CBMiM PAN znalazły zainteresowanie i doprowadziły do współpracy z firmą Nowellus z USA - potentatem w przemyśle elektronicznym.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W rozdziale tym przedstawiono materiały i odczynniki chemiczne, budowę reaktora CVD pracującego w układzie plazmy zdalnej (selektywnej) i aparaturę CVD, omówiono techniki eksperymentalne wykorzystywane do badań morfologii, składu, struktury chemicznej powierzchni oraz właściwości optycznych, mechanicznych i innych właściwości fizykochemicznych wytwarzanych warstw.

3.1 Materiały i odczynniki chemiczne

Uwodornione amorficzne warstwy krzemotlenowęglowe a-SiOC:H były wytwarzane z 4 prekursorów: dimetoksymetylosilanu (DMMS), dietoksymetylosilanu (DEMS), oktametylo-1,4-dioksa-2,3,5,6-tetrasilacykloheksanu (²D₂), tetrametylcyklotetrasiloksanu (D₄^H), oraz z 2 polimerów polioksybisdimetylosililenu (PSE) i polimetylohydrosiloksanu (PMHS) zakupionych w ABCR (Niemcy) (Schemat 3.1). ²D₂ oraz PSE zostały zsyntetyzowane przez dr. Jana Kurjatę (CBMiM PAN). Związki te zawierają albo rektywne grupy hydrosililowe Si-H albo grupy disililowe Si-Si o niskich energiach wiązania. Wodór (Linde Gaz Polska) miał czystość 99.999 %. Jako podłoża do osadzania warstw CVD użyto płytek z krystalicznego krzemu (*ang. silicon wafers*) typu p, orientacji Si(100) i grubości 0.3 mm (Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa), oraz nakrywkowych płytek mikroskopowych (Fisher, Niemcy). Podłoża te, a w szczególności polerowany krzem, spełniają wymagania technik analitycznych w zakresie ich minimalnego wpływu na pomiar i charakterystykę warstw, tj. są chemicznie inertne, wykazują wysoką twardość, wysoką przepuszczalność w zakresie podczerwieni i niską chropowatość.



Schemat 3.1. Struktury chemiczne związków użytych do wytwarzania warstw CVD.

3.2 Aparatura CVD i przygotowanie warstw

Warstwy krzemotlenowęglowe a-SiOC:H CVD wytwarzano w reaktorze pracującym w układzie plazmy zdalnej (selektywnej)⁶⁵ o akronimie RP-CVD (ang. *Remote Plasma Chemical Vapour Deposition*). W procesie RP-CVD wzbudzanie plazmy gazu reaktywnego, która jest źródłem reaktywnych rodników i wzrost warstwy odbywają się w dwóch połączonych rurą oddzielnych sekcjach reaktora CVD (Rys. 3.2.1). Dzięki takiemu rozwiązaniu cząsteczki prekursora oraz tworząca się warstwa nie są w bezpośrednim działaniu plazmy i nie są

narażone na działanie jej wysoko energetycznych produktów takich jak elektrony, jony i promieniowanie UV. Tworzenie się reaktywnych produktów warstwotwórczych w fazie gazowej oraz wzrost warstwy są zatem procesami bardziej zdefiniowanymi chemicznie w odróżnieniu od analogicznych zjawisk zachodzących w warunkach plazmy bezpośredniej PE-CVD.⁴⁹

Depozycja warstw była przeprowadzana przy użyciu próżniowego reaktora RP-CVD, opisanego szczegółowo w publikacji^{65, 77}, który składa się z trzech wydzielonych sekcji (Rys. 3.1):

I – sekcja generacji plazmy złożona z wnęki falowodu dostarczającego energię promieniowania elektromagnetycznego w zakresie mikrofal o częstotliwości 2,45 GHz i mocy 70 W, przez który przechodzi szklana rura doprowadzająca reaktywny gaz (H₂). W dolnej części rury, poza wnęką mikrofalową i obszarem plazmy, zachodzi separacja produktów plazmy ze względu na ich czasy życia.

II – sekcja separująca jest ~30 cm odcinkiem rury zakończonym rogiem, który pełni rolę pułapki emitowanych przez plazmę fotonów UV i elektronów. Fotony UV posiadają wystarczającą energię do inicjowania fotochemicznych fragmentacji monomeru.^{78, 79}

III – właściwy reaktor złożony z dwóch kloszy o średnicach 20 cm (HWS, Moguncja, Niemcy) ze szlifami wejściowymi/wyjściowymi. W jego części centralnej pod szerokim wlotem sekcji separującej znajduje się stolik grzejny o średnicy 13 cm, na którym umieszcza się podłoża do osadzania warstw w reakcji CVD. Wlot par prekursora znajduje się ~5 cm nad stolikiem grzejnym. Natomiast w dolnej części reaktora jest umiejscowione przyłącze próżniowe, sonda ciśnienia oraz połączenia elektryczne.

Nakładanie powłok przeprowadzano z użyciem regulatorów przepływu masy (MKS Instruments) przy szybkości przepływu wodoru F(H₂)=100 sccm i prekursorów F(monomer)=5,4±0,1 mg min⁻¹ (= 0,91±0,01 sccm), co odpowiadało stosunkowi stężeń monomeru do wodoru 0,0091. Przepływ H₂ zmieniał całkowite ciśnienie w reaktorze z 1 Pa do 280 Pa (2,11 Tora). Warstwy osadzano przy temperaturach podłoża T_s w zakresie 30-400°C na nakrywkowych szkiełkach mikroskopowych w celu wyznaczenia ich masy oraz na płytkach z krystalicznego krzemu c-Si (100) typu p dla potrzeb pozostałych analiz. Podłoża były czyszczone poprzez mycie kolejno w heksanie, acetonie i wodzie dejonizowanej, a następnie suszone w strumieniu azotu. Płytki c-Si były dodatkowo umieszczane, na krótko 30-60s, w rozcieńczonym kwasie fluorowodorowym w celu usunięcia natywnego tlenku krzemu. Odległość pomiędzy krawędzią plazmy a wylotem prekursora wynosiła około 30 cm, natomiast odległość pomiędzy wylotem monomeru a podłożem ~5 cm. Taka odległość pozwala na odseparowanie produktów plazmy o długim czasie życia, czyli neutralnych rodników wodorowych i ich reakcję z prekursorem. Przepływ wodoru był dobierany tak, aby w strukturze warstw osadzanych na nieogrzewanym podłożu (T_s=30°C) dochodziło do zaniku ugrupowania Si-H (brak obecności drgań Si-H w widmie FTIR). Przepływ F(H₂)=100 sccm gwarantował także brak dyfuzji wstecznej produktów warstwotwórczych i ich osadzania się na rurze sekcji zdalnej. Z kolei zastosowana moc 70 W zapewniała największą szybkość osadzania filmów w $T_s=30^{\circ}C$. Próżnię w układzie wytwarzano za pomocą dwustopniowej pompy rotacyjnej o wydajności 40 m³ h⁻¹ (Leybold, model TRIVAC D40B). Ciśnienie w komorze mierzono za pomocą manometru rezystancyjnego Pfeiffer Vaccum model TPR 280 i z odczytem na wskaźniku TPG 262.





W strefie plazmy cząsteczkowy wodór H₂ dysocjuje w wyniku dostarczonej energii mikrofalowej. W komorze reakcyjnej występuje on już głównie w postaci niewzbudzonych, elektrycznie obojętnych atomów wodoru H[•].^{25, 80} Rodniki wodorowe należą do reaktywnych indywiduów chemicznych i w związku z tym w odpowiednich warunkach mogą inicjować dalsze reakcje chemiczne. Do wąskiej grupy niskocząsteczkowych prekursorów łatwo reagującymi z atomowym wodorem należy grupa związków krzemoorganicznych, mająca w swojej strukturze wiązania Si–Si lub Si–H. Inne wiązania z krzemem Si–C, Si–N i Si–O oraz wiązania z węglem C–H nie są reaktywne w środowisku atomowego wodoru.

Jak wspomniano, źródłem reaktywnych atomów wodoru H[•] była mikrofalowo indukowana plazma wodorowa (MIP - *Microwave Induced Plasma*). Plazma powstaje pod wpływem szybkozmiennego pola elektrycznego o częstości 2,45 GHz (ogólnie dopuszczone pasmo grzejne), gdzie najpierw pewna część gazu zostaje zjonizowana pod wpływem zewnętrznego czynnika, jakim było wyładowanie iskrowe. Przy tak wysokiej częstotliwości tylko elektrony, będące cząstkami o małej masie, mogą nadążać za zmianami pola elektrycznego i przejmować od niego energię (energia dysocjacji 435,88 kJ/mol w 25 °C).

Atomy, cząsteczki i jony uzyskują energię głównie w procesie zderzeń z elektronami. Oznacza to, że plazma wyładowania mikrofalowego jest plazmą nierównowagową, charakteryzującą się zwiększoną ilością cząstek aktywnych w plazmie. Zderzenia prowadzą do lawinowego wzbudzenia (H₂*), jonizacji (H₂+) lub dysocjacji (2H). Wzbudzone cząsteczki i atomy wodoru, o krótkich czasach życia (10⁻⁶ s dla H₂ i 5 x10⁻⁸ s dla H*) nie biorą udziału w inicjowaniu procesu CVD ze względu na sekcję separującą, gdzie ulegają radiacyjnej dezaktywacji. Podobnie stężenie elektronów i jonów wodorowych maleje drastycznie ze wzrostem odległości od strefy plazmy i na odcinku powyżej 50-80 cm spada poniżej 1 %. Tak więc inicjatorem reakcji CVD mogą być tylko reaktywne, długożyjące składniki plazmy wodorowej, tj. atomy wodoru w stanie podstawowym i fotony VUV o energii ~10,2 eV. Rekombinacja rodników wodorowych na ściankach rury jest pomijalna.

3.3 Metody analityczne użyte do charakterystyki warstw CVD

3.3.1 Spektroskopia w zakresie podczerwieni FTIR

Widma FTIR wykonano w trybie transmisji przy 2 kątach padania wiązki analizującej w stosunku do próbki - normalnym pod kątem 0° i pochyłym pod kątem 70°, przy użyciu spektrometru JASCO FTIR-6200 w zakresie 4000-400 cm⁻¹ z rozdzielczością 4 cm⁻¹ i przedmuchem azotu komory pomiarowej aparatu.

Przeprowadzenie pomiarów FTIR tą metodą umożliwia śledzenie formowania się amorficznej sieci a-SiOC w nakładanej warstwie w funkcji temperatury podłoża analogicznie jak dla amorficznej krzemionki. Krótkie objaśnienie. Kolektywne drgania sieci SiO₂ – fonony mogą być podłużne LO (ang. *longitudinal optical*) lub poprzeczne TO (ang. *transverse optical*) w stosunku do wiązań Si-O-Si. Pomiary w transmisji pozwalają obserwować drgania pochodzące od poprzecznych fononów optycznych TO wiązań Si–O–Si. Pasmo modu TO w SiO₂ przy ~1072 cm⁻¹ pochodzi od asymetrycznych drgań rozciągających v_{as} wiązań Si–O–Si. Intensywność tej linii jest wprost proporcjonalna do grubości warstwy tlenku SiO₂. Padanie wiązki pod dużymi kątami w stosunku do normalnej umożliwia, oprócz obserwacji pasma TO, rejestrację pasma absorpcji pochodzącego od podłużnych fononów optycznych LO drgań Si–O–Si. ⁸¹ Do obserwacji pasm LO konieczne jest zatem, aby wiązka analizująca IR padała na próbkę skośnie ponieważ padająca prostopadle na cienką warstwę SiO₂ poprzeczna fala elektromagnetyczna nie wzbudza fononów podłużnych LO (Rys. 3.2).



Rys. 3.2. Układ geometryczny cienkiej warstwy i wiązki analizującej IR do rejestracji drgań modu LO sieci SiO₂. E_p i E_s składowe elektromagnetycznej fali IR o polaryzacji odpowiednio w płaszczyźnie padania wiązki i kierunku do niej prostopadłym. $E_{p||}$ i $E_{p\perp}$ składowe fali E_p w kierunku równoległym i prostopadłym do powierzchni próbki. q – wektor falowy.

I tak, transmisyjne widmo IR warstwy krzemionki o grubości np. 300 nm posiada 3 pasma: przy 1072 cm⁻¹ z szerokim grzbietem po stronie wysokoenergetycznej, przy 805 cm⁻¹ i 451 cm⁻¹ pochodzące odpowiednio od drgań rozciągających, zginających oraz wahadłowych (Rys. 3.3). ⁸² W widmach transmisyjnych, gdy próbka jest nachylona w stosunku do wiązki analizującej IR, mody podłużne LO pojawiają się po stronie większych liczb falowych przy 1240, 817 i 500 cm⁻¹.



Rys. 3.3. Transmisyjne widma IR warstwy SiO₂ o grubości 300 nm przy różnych kątach padania światła θ na próbkę: 0° i 80°.

3.3.2 Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR)

Pomiary ²⁹Si i ¹³C CP MAS (*Cross Polarization Magic Angle Spinning*) NMR w stanie stałym z szerokopasmowym odprzęganiem protonów przeprowadzono przy użyciu spektrometru NMR Bruker Model Avance III WB 400 MHz przy częstości odpowiednio 79.5 i 100.6 MHz. Czas kontaktu w eksperymencie CP wynosił 10 ms zarówno dla pomiarów ¹H-²⁹Si, jak i ¹H-¹³C. Szybkość rotacji próbki wynosiła 8 kHz dla jądra ²⁹Si i 12 kHz dla jądra ¹³C. Widma rejestrowano kilka dni po depozycji CVD. Akumulację widm przeprowadzono dla 1024 – 2048 skanów w 4 mm rotorze z tlenku cyrkonu (ZrO₂). Materiał SiOC do ilościowej analizy był wytwarzany na nieogrzewanej płytce Si w temperaturze T_S=30°C (o charakterze polimeropodobnym), a następnie zeskrobywany. Zbierano około 150 mg materiału z kilku kolejnych procesów CVD; z każdego uzyskiwano ~30 mg. Warstwy wytwarzane w wyższych temperaturach (>100°C) były niemożliwe do usunięcia z podłoża Si. Stąd badania przeprowadzono jedynie dla warstw otrzymywanych w temperaturze 30 °C.

3.3.3 Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Morfologię powierzchni filmów zbadano metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) na podłożach c-Si przy użyciu aparatu Nanoskop IIIa Digital Instruments (Veeco, Santa Barbara, Kalifornia) wyposażonego w skaner JV pracujący w trybie przerywanego kontaktu (ang. *tapping mode*). Chropowatość powierzchni charakteryzowano za pomocą średniej kwadratowej R_{rms} położenia promienia lasera, który jest równy statystycznemu odchyleniu składowej przemieszczenia pionowego ostrza. Na jego wartość wpływ mają pojedyncze wysokie wzniesienia lub wgłębienia mierzone sondą AFM.

3.3.4 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Spektroskopia XPS dostarcza informacji o strukturze i składzie elementarnym (za wyjątkiem wodoru) strefy powierzchniowej warstwy do głębokości ok. 5 nm. Głębokość penetracji zależnej od kąta padania wzbudzającej wiązki promieni X i jej energii. Analizę składu pierwiastkowego powierzchni oraz rodzaju wiązań chemicznych warstw SiOC przeprowadzono za pomocą spektrometru fotoelektronów AXIS Ultra (XPS, Kratos Analytical Ltd.) wyposażonego w monochromatyczne źródło promieniowania rentgenowskiego Al-Kα (1486.6 eV). Moc prądu anodowego wynosiła 150 W, a półkulisty analizator energii elektronów dla pomiarów w trybie wysokiej rozdzielczości pracował przy energii 20 eV. Wszystkie pomiary przeprowadzono przy użyciu neutralizatora ładunku. Do kalibracji widm wykorzystano główny składnik linii C1s o energii wiązania (BE) odpowiadającej 284.6 eV przypisany wiązaniom C-C/C-H. Do ilościowego określenia składu pierwiastkowego powierzchni badanych warstw służyły widma przeglądowe (tzw. survey spectra). Analize chemiczną przeprowadzono wykorzystując widma XPS zarejestrowane w wąskim zakresie energii.

3.3.5 Elipsometria spektroskopowa

Właściwości optyczne warstw osadzanych na płytkach c-Si mierzono za pomocą elipsometrii spektroskopowej ze zmiennym kątem padania (VASE) (J. A. Woollam V-VASE, USA). Przyrząd dokonywał pomiaru elipsometrycznych kątów psi ($\Psi(\lambda)$) i delta ($\Delta(\lambda)$) w zakresie spektralnym 260-1000 nm z krokiem 5 nm, przy trzech kątach padania światła na powierzchnię ϕ = 65°, 70° i 75°, wykonując 20 obrotów analizatora w celu uśredniania każdego zmierzonego sygnału. Wielkość $\Psi(\lambda)$ jest stosunkiem amplitud odbicia światła padającego dla składowych o polaryzacji prostopadłej do płaszczyzny padania (s) i w płaszczyźnie (p), $\Delta(\lambda)$ określa przesunięcie fazowe pomiędzy tymi składowymi. Wielkości Ψ i Δ w pełni opisują elipsę polaryzacji światła odbitego. Wyznaczenie wielkości optycznych warstwy, tj. współczynnika załamania światła $n(\lambda)$, współczynnika ekstynkcji $k(\lambda)$ i grubości d z wielkości pomiarowych $\Psi(\lambda)$ i $\Delta(\lambda)$ odbywa się na podstawie równań Fresnela i wymaga wprowadzenia modelu optycznego warstwy odbijającej.^{83, 84} Okazuje się, że w zakresie spektralnym UV–Vis dla wielu nieorganicznych materiałów (dielektryki, półprzewodniki, niemetale) współczynnik załamania $n(\lambda)$ i współczynnik ekstynkcji $k(\lambda)$ są wolnozmiennymi funkcjami długości fali λ , i mogą być reprezentowane odpowiednio przez następujące wyrażenia matematyczne (funkcja Cauchy'ego-Urbacha)⁸⁴:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$
$$k(\lambda) = \alpha \cdot e^{\beta (12400 \cdot (\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda_0}))}$$

gdzie A, B i C są parametrami opisującymi przebieg współczynnika załamania $n(\lambda)$; α , β i λ są parametrami charakteryzującymi przebieg współczynnika ekstynkcji $k(\lambda)$. λ_0 reprezentuje tzw. krawędź pasma absorpcji Urbacha. W przypadku próbek nakładanych na płytki krzemowe układ optyczny składał się z trzech warstw optycznych (Rys. 3.4):

(2)	warstwa CVD	Cauchy CVD	<i>d</i> _{CVD}
(1)	warstewka natywna SiO ₂	SiO ₂	d = 2.5 nm
(0)	podłoże Si	Si	d = 1 mm
(nr)	rodzaj warstwy	rodzaj materiału	grubość warstwy

Rys. 3.4. Optyczny model warstwy CVD przyjęty do wyznaczenia *n*, *k* i *d* w pomiarach elipsometrycznych.

Zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi i obliczonymi na podstawie modelu Cauchy'ego, oceniana była na podstawie średniego błędu kwadratowego MSE (*ang. Mean Square Error*).

3.3.6 Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne, takie jak twardość H, moduł sprężystości E, współczynnik tarcia oraz przyczepność powłok mierzono przy użyciu wgłębnika G200 Nano Indenter (Agilent Technologies, USA) i diamentowej końcówki Berkovich'a o kącie przyłożenia 65,3° i promieniu zaokrąglenia <20 nm. Do pomiarów nanoindentacji wykorzystano metodę ciągłego pomiaru sztywności (CSM), opisaną szczegółowo przez Li i Bhushana przy użyciu oprogramowania dostarczonego przez producenta instrumentu. ⁸⁵ Tryb CSM polega na ciągłym pomiarze sztywności styku, gdy penetrator zagłębia się w materiał i umożliwia pomiary twardości H i modułu Younga E w funkcji głębokości penetracji. Pomiary przeprowadzono przy rosnącym obciążeniu od 0,05 do 10 mN przy stałej szybkości odkształcania 0,05 mN s⁻¹. Aby ograniczyć wpływ materiału podłoża, analizowane dane zbierano dla głębokości penetracji najczęściej nieprzekraczającej 20% grubości warstwy, która mieściła się w przedziale 150-200 nm. Przyczepność warstw do podłoża oceniano metodą zarysowania i wyznaczano punkt rozwarstwienia, biorąc pod uwagę mikroskopową obserwację zarysowania, skokową zmianę współczynnika tarcia oraz zmiany głębokości wnikania.

3.3.7 Wyznaczanie gęstości

Gęstość wyznaczano na podstawie pomiarów grubości i masy warstw osadzanych na szkiełkach nakrywkowych firmy Fisher o wymiarach 50×45×0.2 mm.

3.3.8 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Mikrostrukturę przekroju poprzecznego warstw a-SiOC otrzymywanych w temperaturze T_S=350°C wyznaczano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) FEI Quanta FEG 250.

Analizę elementarną warstw CVD przeprowadzono używając skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6010LA pracującego przy napięciu przyspieszającym w zakresie 5-20 kV i wyposażonego w detektor EDX (detektor rentgenowski z dyspersją energii).

3.3.9 Pomiary krystalograficzne i dyfrakcji proszkowej XRD

Pomiary XRD monokryształu wykonano w temperaturze -173°C K na dyfraktometrze Rigaku Oxford Diffraction XtalAB Synergy z promieniowaniem (λ =1,5406 Å) przy użyciu programu sterującego CrysAlisPro. Proszkową dyfrakcję rentgenowską (PXRD) przeprowadzono na aparacie Malvern Panalytical Empyrian pracującym w skanie akwizycyjnym θ –2 θ i wykorzystującym promieniowanie monochromatyczne ze źródła CuK α o długości λ = 1,5406 Å działającym przy napięciu 45 kV i prądzie 40 mA.

3.3.10 Pomiary termograwimetryczne (TGA) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)

Pomiary termograwimetryczne zmian masy próbki w funkcji temperatury wykonano na aparacie TGA 5500 (TA Instruments, USA) w strumieniu azotu w zakresie 30-1000°C z szybkością grzania 10°C/min.

Analizę termiczną warstw a-SiOC z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przeprowadzono poprzez ich ogrzewanie od -50°C do 350°C z szybkością 10°C/min przy użyciu aparatu DSC 2920 (TA Instruments, USA).

3.3.11 Pomiary absorpcji UV-Vis i fluorescencji

Widma absorpcyjne w zakresie UV–Vis wykonano za pomocą spektrofotometru Hewlett Packard 8453 z linijką diodową o rozdzielczości 1 nm. Widma fluorescencyjne otrzymano na spektrofluorymetrze Fluorolog 3–22 (Horiba Jobin Yvon).
4. WYNIKI

4.1. Cienkie warstwy tlenowęglika krzemu wytwarzane w selektywnym procesie CVD z prekursorów alkoksyhydrosilanowych

W niniejszym rozdziale pracy opisano wytwarzanie warstw a-SiCO metodą RP-CVD z wykorzystaniem atomowego wodoru jako reaktywnego gazu nośnego wytwarzanego w plazmie mikrofalowej oraz dimetoksymetylosilanu (DMMS), (MeO)₂SiHMe i dietoksymetylosilanu (DEMS), (EtO)₂SiHMe, które były źródłem struktur jednostek Si-C i Si-O. Ponadto alkoksysilanowe prekursory zostały wybrane ze względu na obecność w cząsteczce silnie reaktywnej jednostki hydrosililowej, silnie reagującej z atomowym wodorem. Prekursor nie był wcześniej stosowany do osadzania warstw tlenowęglika krzemu w CVD indukowanym atomowym wodorem. Oczekuje się, że nowy powstały materiał będzie miał strukturę chemiczną i właściwości różniące się od konwencjonalnego SiOC przygotowanego metodą PE-CVD lub klasyczną metodą spin-on. 67, 86-88

4.1.1 Szybkość depozycji warstw

Stwierdzono, że szybkość wzrostu warstw, r_d, z prekursorów alkoksyhydrosilanowych, tj z dimetoksy(metylo)silanu ((MeO)₂SiMeH, DMMS) i dietoksy(metylo)silanu ((EtO)₂SiMeH, DEMS) mierzona przyrostem grubości dla danej temperatury podłoża Ts, jest stała podczas osadzania, co potwierdza liniowy wykres zależności grubości od czasu osadzania przedstawiony na Rys. 4.1.1a. Zależność liniowa wskazuje również, że parametry plazmy i przebieg reakcji są stabilne podczas całego procesu CVD. Szybkość osadzania r_d z prekursora DEMS wykazuje typową dla procesów CVD w wodorowej plazmie zdalnej RP (remote plasma) zależność malejącą w funkcji rosnącej temperatury podłoża. Sugeruje to, że mechanizm wzrostu jest kontrolowany głównie przez adsorpcję prekursorów warstwotwórczych na powierzchni podłoża, a współczynnik przyczepności (Sc, sticking coefficient) reaktywnych chemicznych indywiduów pośrednich do powierzchni również maleje wraz ze wzrostem temperatury. Jak można zauważyć na Rys. 4.1.1b, wzrost temperatury podłoża T_s od 30°C do 350°C wiąże się z wyraźnym spadkiem r_d z wartości ok. 3.5 do 1.4 nm·min⁻¹ dla DMMS i z 4.7 nm·min⁻¹ do ok. 1.1 nm·min⁻¹ dla DEMS. Wykres Arrheniusa aktywacji termicznej wykreślony w funkcji odwrotności temperatury podłoża pokazuje, zarówno dla DMMS jak i dla DEMS, obecność dwóch etapów adsorpcji-desorpcji z temperaturą przejścia wynoszącą ok. 80 °C. Przy czym szybkość wzrostu r_d warstwy z prekursora DMMS dla T_s>80°C w małym stopniu zależy od temperatury. Oznacza to obecność dwóch zależnych od temperatury mechanizmów depozycji, które mogą kontrolować procesy adsorpcji i wzrostu warstw. Zasadniczo w niskich temperaturach szybkość osadzania jest bardziej zależna od temperatury. Wysoka energia aktywacji (E_a) wskazuje w tym przypadku, że reakcje powierzchniowe ograniczają tempo wzrostu. W wyższych temperaturach mniejsza E_a wskazuje na zmianę mechanizmu wzrostu filmu. Proces jest ograniczony dyfuzją w fazie gazowej, ponieważ współczynnik dyfuzji w tej fazie jest w mniejszym stopniu zależny od temperatury niż stała szybkości osadzania. Proces osadzania w wysokiej temperaturze może zostać zahamowany w wyniku reakcji konkurencyjnego trawienia lub zarodkowania w fazie gazowej. Z nachylenia wykresu Arrheniusa wyznaczono dwie ujemne pozorne energie aktywacji, Eapp., o wartości -17.2 kJ mol⁻¹ (-0.178 eV) i -17.9 kJ mol⁻¹ (-0.185 eV) w zakresie 30°C≤T_S≤80°C oraz -4.9 kJ mol⁻¹ (-0.051 eV) i 0 kJ mol⁻¹ dla T_S>80°C, odpowiednio dla DMMS i DEMS. Podobną zależność zaobserwowano już wcześniej m.in. dla warstw tlenowęglika krzemu wytwarzanych z

prekursora tetraetoksysilanowego (TEOS) w plazmie tlenowej⁸⁹ lub z tetrametylodisiloksanu (TMDSO) w plazmie wodorowej. ^{7, 71} Ujemne energie aktywacji wskazują, że adsorpcja desorpcja związków warstwotwórczych na powierzchni wzrostu jest procesem determinującym szybkość wzrostu. ⁹⁰ Pojawienie się dwóch zależności r_d na wykresach aktywacyjnych (Rys. 4.1.1b) przypisano różnej budowie i charakterowi substancji warstwotwórczych powstających w tych zakresach temperatur i wynikającej z tego ich różnym zdolnościom adsorpcyjno- desorpcyjnym.



Rys. 4.1.1. (a) Wykresy grubości i szybkości wzrostu warstw CVD z prekursorów DMMS i DEMS w funkcji czasu dla T_S=30°C. (b) Wykres Arrheniusa szybkości osadzania warstw z DMMS i DEMS w funkcji odwrotności temperatury podłoża T_S.

4.1.2 Spektroskopia FTIR warstw

Temperatura podłoża ma istotny wpływ na końcową strukturę chemiczną osadzanych warstw. Obecność grup chemicznych w strukturze została analizowana najpierw metodą spektroskopii FTIR. Widma FTIR prekursorów DMMS i DEMS oraz odpowiednich warstw CVD osadzonych w różnej temperaturze podłoża T_S przedstawiono na Rys. 4.1.2. Porównanie widm wskazuje, że wraz z temperaturą zmienia się nie tylko szybkość osadzania, ale także struktura warstw. Przypisanie pasm IR oparto na porównaniu z wyjściowymi monomerami DMMS i DEMS oraz na ich modelowych w pełni alkoksysilanowych odpowiednikach – tetrametoksysilanie (TMOS) i tetraetoksysilanie (TEOS) oraz na danych literaturowych.^{74, 91, 92} Wyniki zestawiono w Tabeli 4.1.1. Widma te różnią się istotnie od widm warstw otrzymanych z prekursorów alkoksysilanowych metodą plazmową o częstotliwości radiowej (RF) PE-CVD, ^{66, 93} także w obecność gazu z domieszką H₂ lub O₂.

Widma w podczerwieni ciekłych prekursorów DMMS i DEMS (Rys. 4.1.1a) składają się z pasm drgań rozciągających i zginających C-H grup metylowych CH_3 i metylenowych CH_2 w zakresach odpowiednio 2980-2730 cm⁻¹ i 1480-1390 cm⁻¹. W środkowym zakresie IR (1300-900 cm⁻¹), w tzw. obszarze "odcisku palca" specyficznym dla badanego związku, obecne są

zginające pasma metylowe Si-CH₃ (1258 cm⁻¹), metoksylowe Si-OCH₃ (1194 cm⁻¹) i etoksylowe Si-OCH₂CH₃ (1167 cm⁻¹), drgania rozciągające C-Si-O przy 1091 cm⁻¹ dla DMMS i przy 1111/1081 cm⁻¹ dla DEMS (uwidaczniające się w postaci dubletu) oraz przy 958 cm⁻¹. Łatwo rozpoznać pasma drgań kołyszących CH₃ i CH₂ przy 767 cm⁻¹. Z kolei drgania rozciągające i zginające wiązania Si-H występują odpowiednio przy 2162/2121 cm⁻¹ (obecność dwóch izomerów) i 891 cm⁻¹.

Widma FTIR warstw nakładanych przy T_s=30°C, pokazane na Rys. 4.1.2b, różnią się wyraźnie od widm prekursorów z Rys. 4.1.2a. I tak pasma w zakresie 1200-1000 cm⁻¹ zostają zastąpione jednym szerokim i intensywnym pasmem Si-O-Si/Si-O-C z maksimum przy 1038 cm⁻¹. Podobnie, ustrukturyzowane pasmo przy 767 cm⁻¹ przekształca się w szerokie pasmo z maksimum przy 790 cm⁻¹. Zmniejszeniu ulega także intensywność pasma Si-CH₃, które przesuwa się do wartości 1268 cm⁻¹. Rozciągające pasma Si-H zniknęły całkowicie i jednocześnie pojawiły się nowe pasma przy 3450 (szerokie) i przy 905 cm⁻¹, które są wynikiem obecności grup Si-OH w warstwie. Choć zanik macierzystych sygnałów prekursorów DMMS i DEMS stwierdzono już w temperaturze T_s=30°C, to w strukturze warstwy nadal występują pasma grup Si-OCH₃, Si-OCH₂CH₃ i Si-CH₃. Ewolucja widm FTIR w zakresie temperatur do 175°C związana jest zarówno z szybkim zanikiem pasm Si-OH (przy 3446 i 905 cm⁻¹), spadkiem intensywności drgań CH_x, jak i przesunięciem głównego maksimum w stronę niższych liczb falowych, tj. z 1046 do 1032 cm⁻¹ (DMMS) i z 1038 do 1018 cm⁻¹ (DEMS). Widmo warstw wytworzonych przy znacząco wyższych temperaturach podłoża, tj. w temperaturach 350-400°C, wyraźnie wykazują brak drgań przy 2950 cm⁻¹ od grup -OCH₃ i -OCH₂CH₃. O obecności niewielkiej zawartości grupy Si-CH_x świadczy jedynie bardzo mała intensywność drgań przy 1276 cm⁻¹. Przesunięcie do wyższych energii wskazuje na większe podstawienie tlenu na atomie Si (patrz Tabela 4.1.1). Istotną modyfikację struktury nakładanej warstwy ze wzrostem temperatury ujawnia także kształt pasma w zakresie 1250-900 cm⁻¹, związany głównie z asymetrycznym rozciąganiem wiązań Si-O-Si/Si-O-C: zmniejszeniem intensywności zbocza/ grzbietu przy 1125 cm⁻¹ i wzrostem maksimum przy 1038 cm⁻¹ (Rys. 4.1.2b-e). Kształt maksimum w zarejestrowanym widmie FTIR dla temperatury T_s=350°C odpowiadający drganiom rozciągającym grup Si-O-Si/Si-O-C pokazany na Rys. 4.1.2e jest bardzo zbliżony do widma cienkiej warstwy a-SiO₂ osadzanej metodą plazmową RF PE-CVD z prekursora tetraetoksysilanowego (TEOS) - źródła krzemu i tlenu w obecności utleniającego gazu⁸² lub do widma krzemionki wytwarzanej termicznie z tym, że położenia maksimów są przesunięte w strone wiekszych liczb falowych: z 1038 cm⁻¹ do 1075 cm⁻¹.



Rys. 4.1.2. Widma FTIR prekursorów DMMS i DEMS oraz modelowych TMOS i TEOS (a) i warstw CVD osadzanych w różnych temperaturach podłoża w zakresie 30-400°C (b-e).

Pasmo rozciągające SiO₂ z maksimum przy 1075 cm⁻¹ klasyfikowane jest również jako fononowy poprzeczny mod optyczny (TO) i jest powiązane z drganiami sieci krzemionkowej (Rys. 3.3). ⁹⁴ Pasmo to jest sprzężone z podłużnym pasmem optycznym (LO) zarejestrowanym przy małych kątach padania (θ_{inc}) po stronie TO o wyższej liczbie falowej przy 1240 cm⁻¹. ^{82, 94-} ⁹⁶ Detekcja tych dwóch modów dla krzemionki, tj. poprzecznego TO i podłużnego optycznego LO są cenne, ponieważ pozwalają na lepszy wgląd w mikrostrukturę materiału (np. obecność naprężonych wiązań Si-O-Si, gęstość, porowatość) i zwartość krzemionki w materiale. ⁹⁵ Wynika to z silnego związku częstotliwości drgań wiązań Si-O-Si z kątem Si-O-Si. ⁹⁶ Stwierdzono, że im bardziej liniowe jest wiązanie Si-O-Si, tym większa jest liczba falowa drgań. Na przykład średnia dyspersja kątowa w krzemionce termicznej wynosi 144°, co odpowiada położeniu pasma przy 1080 cm⁻¹.

Monomer DMMS/DEMS		Warstwa, Ts=30°C		Warstwa, Ts=350°C	
Położenie (cm⁻¹)	Drganie, grupa	Położenie (cm ⁻¹)	Drganie, grupa	Położenie (cm ⁻¹)	Drganie, grupa
-		3450br	v(O-H)	-	-
2975	v₄(CH₃), EtOx, Me	2976	v₄(CH₃), EtOx	-	
2927	v _a (CH ₂), EtOx	2933, 2889sh	v₅(CH₃), v₄(CH₂), EtOx	-	-
2909	va(CH₃), Me	2909			
2898	v₅(CH₃), EtOx	-			
2880	v₅(CH₃), Me	2880sh	v₅(CH₃), Me	-	-
2767, 2735	vibr. in EtOx	-			
2162, 2121	vs(SiH)	-			
1484	δ _a (CH ₂), EtOx				
1441	δ₀(CH₃), EtOx	1445	δ _a (CH ₃), EtOx	-	-
1391	δ₅(CH₃), EtOx	1386	δ₅(CH₃), EtOx	-	-
1294	δ _s (CH ₂), EtOx	1294sh	δ _s (CH ₂), EtOx	-	-
1257	δ₅(CH₃), Si-CH₃	1268	δ₅(CH₃), Si-CH₃	1276, sh.	δ₅(CH₃), Si-CH₃
1167	ρ(Si-O-CH ₂ CH ₃),	1168sh	ρ(Si-O-CH₂CH₃)		
1111, 1081	v(SiOC) dublet, EtOx	1118sh, 1081sh	va(SiOSi)	1122 sh	v₄(SiOSi), rozgałęziony krótki łańcuch lub wnęka
		1038	va(SiOSi) va(CSiO)	1032	v₄(SiOSi), łańcuch v₄(CSiO)
958	v₅(SiOC), EtOx	959sh	v₅(SiOC), EtOx		
		905	Si-OH		
891	δ(Si-H)	-			
		790	ρ(Si-CH₃), Si-C	814	δ(Si-O-Si), v(Si- C)
795sh,781sh 767, 747sh, 733sh 649	ρ(CH ₂) ρ(CH ₃), Si-CH ₃	-			
043		-			

Tabela 4.1.1. Przypisanie maksimów FTIR warstw a-SiOC:H wytwarzanych z prekursorów DMMS i DEMS.

Mody wibracyjne: v, δ i ρ oznaczają odpowiednio rozciąganie, zginanie i kołysanie. Indeksy dolne a i s oznaczają mody asymetryczne i symetryczne, sh - grzbiet pasma, br - pasmo szerokie.

Główne pasmo IR warstwy a-SiOC:H osadzonej w temperaturze 350°C składa się z dwóch pasm widmowych przy 1132 i 1032 cm⁻¹. Co ciekawe, gdy widmo to zostało zmierzone w transmisji przy nachyleniu próbki 80° w stosunku do normalnej, nowe dobrze rozwinięte maksimum pojawia się przy 1244 cm⁻¹ (Rys. 4.1.3b), przy czym widmo staje się podobne do widma krzemionki. Zatem pasmo 1250-900 cm⁻¹ ma charakter drgań sieci z elementami modów LO i TO, analogicznie jak sieć SiO₂ (Rys. 3.3). Niższe położenie modu TO (1035 cm⁻¹) wynika z obecności węgla wbudowanego w strukturę łańcucha siloksanowego z mostkami Si-CH_x-Si (0 \leq x \leq 2). Istotnie, podobną tendencję zaobserwowano już w przypadku warstw a-SiOC wytwarzanych z TMDSO w analogicznych temperaturach. Istotnie, dla tych warstw położenie pasma obserwowane przy 1003 cm⁻¹ przypisano obecności strukturom sieciowym

tlenowęglika krzemu.⁷ Zatem widma FTIR warstw DMMS i DEMS wytworzonych w ekstremalnych temperaturach wykazują cechy gęsto upakowanej sieci. Obecność dobrze wykształconych modów LO i TO pasma C-Si-O w widmie FTIR wskazuje, że tetragonalna krzemionka stanowi główny komponent warstwy a-SiOC, z węglem i wodorem związanymi w sieci krzemionki. Dla porównania na Rys. 4.1.3a przedstawia widmo transmisyjne warstwy wytworzonej w temperaturze 30°C pod kątem 80° względem padającej wiązki IR. Choć zmiany są mniej wyraźne, położenie pasma uległo przesunięciu z 1038 do 1082 cm⁻¹ bez istotnej modyfikacji kształtu pasma. Świadczy to wyraźnie o małej gęstości usieciowania próbki związanej z obecnością względnie dużej ilości grup silanolowych -Si-OH i grup organicznych -CH_x-.



Rys. 4.1.3. Widma transmisji FTIR warstw CVD z DMMS i DEMS o różnym nachyleniu wiązki do powierzchni: prostopadłym ($\theta_{inc}=0^{\circ}$, linia ciągła) i ukośnym ($\theta_{inc}=80^{\circ}$, linia przerywana) dla próbek wykonanych w T_S=30°C, 250°C i 350°C. Linie czarne na rysunku DEMS (b) przedstawiają widma krzemionki termicznej.

Po wygrzewaniu tej próbki w temperaturze 600°C w atmosferze azotu przez 1 godzinę, widmo IR pokazało zanik pasma Si-OH, wzrost intensywności pasma przy 1038 cm⁻¹ z utworzeniem grzbietu przy 1123 cm⁻¹ (Rys. 4.1.4). Na widmie widać, podobnie jak przed obróbką termiczną, obecność struktury uwodornionej ze znaczną obecnością wiązań C-H w porównaniu do warstwy naniesionej bezpośrednio w T_S=350°C. Oznacza to, że wygrzewanie nie zmienia zasadniczo stężenia grup organicznych w strukturze filmu. Pasmo wykształcone przy około 1123 cm⁻¹ można przypisać drganiom Si-O-Si w strukturach klatkowych lub w niestechiometrycznych strukturach SiO_x (x<2). ⁹⁷



Rys. 4.1.4. Widmo FTIR warstwy CVD z DEMS wytworzonej w temperaturze $T_s=30$ °C (a), a następnie wygrzewanej w temperaturze 600°C przez 1 godzinę (b).

4.1.3 Spektroskopia ²⁹Si i ¹³C NMR

Widmo rezonansu ²⁹Si NMR prekursorów DMMS/ DEMS w chloroformie-d posiada jeden sygnał przy -13.4 ppm/-16,36 ppm i dwa/trzy sygnały ¹³C NMR przy 51.8 ppm (-OCH₃)/ 58,87 ppm (-OCH₂-), 18,05 ppm (-CH₃) i przy -5.8 ppm (Si-CH₃)/ -3,48 ppm (Si-CH₃). Rys. 4.1.5a i b przedstawiają odpowiednio widma ²⁹Si i ¹³C CP/MAS NMR warstw CVD w postaci proszków otrzymanych w temperaturze T_S =30°C. Ze względu na dużą twardość i bardzo silną przyczepność, depozyty powstałe w podwyższonych temperaturach (>50°C) nie dały oddzielić się od podłoża w ilości odpowiedniej do pomiarów NMR. Widmo krzemu ²⁹Si NMR jest bardziej złożone niż widmo węgla ¹³C w porównaniu z referencyjnymi widmami monomerów, gdzie można rozróżnić co najmniej kilka nowych pasm. W celu miarodajnej analizy szerokie linie rezonansowe rozłożono na składowe Gaussa. Tabela 4.1.2 zawiera pozycje obserwowanych przesunięć chemicznych z przypisaniem do grup chemicznych. Wskazują one na dość bogatą chemię procesu RP-CVD, ⁵² która została wywołana selektywną reakcją abstrakcji wodoru z grupy Si-H. W związku z czym można byłoby oczekiwać mniejszej liczby produktów, w przeciwieństwie do plazmy bezpośredniej PECVD. ^{87, 98}.

Przesunięcie chemiczne krzemu w dużym stopniu zależy od liczby sąsiednich atomów tlenu, które w nomenklaturze określane są strukturami M_n (jeden tlen, np. R₃SiO), D_n (dwa tleny, np. R₂SiO₂), T_n (trzy tleny, np. RSi(O)₃) i Q_n (cztery atomy tlenu, np. Si(O)₄) oraz ich pochodne konfiguracje związane z zastąpieniem grupy alkilowej R. Indeks n dotyczy liczby grup Si-O związanych z analizowanym krzemem. ^{98, 99} Widmo ²⁹Si DMMS na Rysunku 4.1.5a pokazuje cztery grupy krzywych rezonansowych, w tym przypisanych grupom D, T i Q. Z kolei widmo DEMS posiada trzy grupy pasm M, D i T, przy czym Q nie jest obecne. Sygnały pojawiające się przy 8,6 i 2,2 ppm odpowiadają jednostkom M₁ i są przypisane odpowiednio strukturom Me₃Si-O-Si i Me₂(CH₂)OSi-O-Si. Za rezonans w zakresie od -5 do -40 ppm odpowiadają struktury D₂ zbliżone budową do prekursorów, czyli Me(MeO)₂Si-CH₂-, Me(MeO)Si(OH)-CH₂- dla DMMS, i Me(EtO)₂Si-CH₂- lub Me(EtO)Si(OH)-CH₂- dla DEMS. Można wykluczyć obecność uwięzionych w matrycy a nieprzereagowanych cząsteczek prekursorów,

ponieważ wszystkie jednostki Si-H przereagowały z wodorem atomowym, o czym świadczy brak pasma Si-H w widmie FTIR. Obecność jednostek T ujawnia się zwykle w przedziale od -40 do -70 ppm. Zawierają mniej połączeń alifatycznych z krzemem, które są zastąpione jednostkami zawierającymi tlen: SiO- lub Si-OH. Jednostki Q (-80 ppm do -120 ppm) zaobserwowano tylko w przypadku warstw z DMMS.

Widmo ¹³C NMR jest dopełnieniem ²⁹Si NMR na obecności węgla sp³ i jego otoczenia chemicznego (Rys. 4.1.5b). W przypadku materiału otrzymanego z depozycji DMMS obserwuje się dwa szerokie maksima przy 47 ppm i -3.5 ppm odpowiadające położeniom rezonansów grup MeO- i Me- w prekursorze. Warstwa z DEMS charakteryzuje się dwoma wąskimi maksimami przy 55.2 ppm i 15.5 ppm przypisane węglom grupy metylenowej -CH₂- i metylowej -CH₃ podstawnika etoksylowego o położeniach zbliżonych dla prekursora DEMS, co wskazuje jednocześnie na ich mniej mobilne otoczenie. Dodatkowe trzy szerokie rezonanse przy 70.0, 17.1 i -2.3 ppm można przypisać również ugrupowaniu etoksysilanowemu (Si-OEt) i metylosilanowemu (Si-Me) lub mostkowym ugrupowaniom sililometylenowym (Si-CH₂-Si). Szeroki kształt tych rezonansów wskazuje na ich umiejscowienie w bardziej mobilnej strukturze - polimeropodobnej. Nie wykryto żadnych innych grup zawierających węgiel, takich jak karbonyl, karboksyl, metoksyl (-OMe) lub alken (sp²). Zatem widma węgla NMR potwierdzają wcześniejsze dane dotyczące selektywności reakcji w procesie CVD z atomowym wodorem, podczas której wiele wiązań pozostaje nienaruszonych.



Rys. 4.1.5. Widma ²⁹Si (a) i ¹³C (b) CP/MAS NMR warstw CVD a-SiOC wytworzonych z DMMS (L) i DEMS (P) w temperaturze T_S =30°C z rozkładem na składowe Gaussa. Krótkie linie pionowe przy -13.4 ppm (-16,36 ppm) (widma a) oraz przy 51.8 ppm i -5.8 ppm (58.87, 18.05 i -3.48 ppm) (widma b) wskazują pozycje rezonansu monomerów DMMS i DEMS.

Analizy ²⁹Si i ¹³C NMR ciała stałego pozwalają stwierdzić, że w warstwie a-SiOC:H powstającej w temperaturze T_S=30°C obecne są oryginalne jednostki strukturalne Si-O-CH₂-CH₃. Można stwierdzić, że obserwowane sygnały pokazują obecność grup mobilnych jak również mniej mobilnych grup etoksylowych w środowisku polimeropodobnej matrycy

SiOC:H. Szerokość sygnału NMR wynika z Boltzmanowskiej dystrybucji wielu różnych labilnych konformacji.

Tabela 4.1.2. Przesunięcia chemiczne i przypisania struktur (postulowane) rezonansów w widmach ²⁹Si i ¹³C CP/MAS NMR folii na bazie DEMS przygotowanej na nieogrzewanym podłożu.

DMMS, DEMS*	Przesunięcie chemiczne /ppm		
Przypisania struktura	δ(²⁹ Si)	δ(¹³ C)	
M ₁ =(SiO)-SiMe ₃	8.6	2.2 (Si Mo)	
M ₁ =(SiO)-Si(-CH ₂ -)Me ₂	2.2	-2.3 (31-1012)	
D1=(SiO)-Si(OEt)Me2, niska ruchliwość	-12.0	55.7, 55.2, 15.5	
D1=(SiO)-Si(OEt)Me2, mobilne	-17.5	70, 17.1, -2.3	
D ₂ =(SiO) ₂ -Si(-CH ₂ -)Me	-22.0	-2.3 (Si-Me)	
T1=(SiO)-Si(OEt)(OH)Me	-48.0	70.0	
T ₂ =(SiO) ₂ -Si(OEt)Me	-53.0	55.7	
T ₂ =(SiO) ₂ -Si(OH)Me	-58.0	40.0	

* Przesunięcia chemiczne i przypisanie struktury monomeru DMMS w CDCl₃: δ (²⁹Si) -16,4 ppm; δ (¹³C) 58,0 ppm (-O-CH₂-), 18,0 ppm (-CH₃), -3,4 ppm (Si-Me) i DEMS w CDCl₃: δ (²⁹Si) -16,4 ppm; δ (¹³C) 58,0 ppm (-O-CH₂-), 18,0 ppm (-CH₃), -3,4 ppm (Si-Me). D, T i Q oznaczają krzem związany z dwoma, trzema i czterema atomami tlenu.

4.1.4 Spektroskopia XPS

Szerokoskanowe widma XPS (0-1200eV) badanych warstw wytwarzanych z monomerów DMMS i DEMS wykazały obecność pasm przy wartościach energii wiązania ~101 eV (Si_{2p}), 145 eV (Si_{2s}), 282 eV (C_{1s}), 530 eV (O_{1s}) i 940 eV (O_{KL}). Z kolei wysokorozdzielcze widma Si_{2p} i C_{1s}, pokazane przykładowo na Rys. 4.1.6 dla próbek wykonanych w niskiej i wysokiej temperaturze depozycji T_s=30 i 350°C, zostały poddane dekonwolucji na symetryczne składowe Gaussa-Lorentza (w proporcji 70:30) w celu ustalania szczegółowej struktury chemicznej zgodnie z danymi literaturowymi odnoszącymi się do powłok tlenowęglika krzemu SiOC wytwarzanych różnymi technikami plazmowymi CVD.^{15, 66, 87} Widma Si_{2p} (Rys. 4.1.6a i b) składają się z trzech struktur z udziałem atomu Si połączonym z dwoma ((-C-)₂Si(-O-)₂, D), trzema ((-C-)Si(-O-)₃, T) albo z czterema (Si(-O-)₄, Q) atomami tlenu o wzrastającej energii wiązania położonych odpowiednio przy 101.9, 102.6 i 103.6 eV. Można zauważyć, że udział struktur D i Q dla depozytu wysokotemperaturowego (T_s=350°C) w stosunku do nieogrzewanego podłoża (Ts=30°C) rośnie kosztem składnika T. Zmianę składu potwierdzają także składowe pasma atomu węgla C_{1s} przy 284.6 eV, gdzie frakcja sygnału od wiązań Si-C i C-C/C-H rośnie dla wysokich temperatur. Zawartość jednostek weglikowych Si-C przy 283.7 eV dla filmu T_s=350°C wzrasta kosztem ilości połączeń Si-O-C (przy 285.4 eV), C-O (przy 286.7 eV) i COO-R (przy 288.6 eV) w materiale osadzonym na nieogrzewanym podłożu przy T_S=30°C.

Analizę elementarną warstw i stechiometrii powierzchni, wykonano na podstawie szerokoenergetycznych skanów XPS. Analiza elementarna pozwala na ilościową ocenę składu atomowego próbek osadzonych w różnych temperaturach. Można zauważyć, że skład atomowy warstw wykonanych z DMMS w T_S=30°C znacznie odbiega od % składu tego

prekursora (Rys. 4.1.7, punkty przy osi) - następuje gwałtowny wzrost tlenu i spadek węgla przy mało zmienionym poziomie krzemu. Kolejna zmiana składu jest obserwowana dla temperatury 125°C, gdzie następuje spadek tlenu i wzrost węgla. Dalsze podwyższanie temperatury osadzania nie wpływa znacząco na zmianę składu warstwy.

W przypadku zastosowania prekursora DEMS skład warstwy SiOC otrzymanej w niskiej temperaturze odpowiada w przybliżeniu składowi monomeru. Dla porównania zawartość poszczególnych atomów C, O i Si w cząsteczce prekursora oznaczono małymi symbolami przy osi (Rys. 4.1.7). Wraz ze wzrostem temperatury podłoża następuje ciągły wzrost obecności tlenu i spadek węgla. Rys. 4.1.7b przedstawia stosunek stężeń atomowych C/Si i O/Si w funkcji T_S. Dla warstwy otrzymanej w temperaturze 30°C stosunek O/Si zbliża się do 1.12, a następnie osiąga wysoką wartość 1.85 już w temperaturze T_S=125°C, która do 350°C nie zmienia się. Z kolei stosunek C/Si spada z 2,51 do 0,87 z pewnym odchyleniem w temperaturze 125°C. Zmiany te zachodzą przy względnie stałej zawartości krzemu 23,0–28,5%. Z powyższych wyników oraz pomiarów FTIR można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury osadzania grupy -CH₃ stopniowo są eliminowane albo przekształcają się w ugrupowania CH_x(x≤2), które tworzą struktury z atomami Si.



Rys. 4.1.6. Wysokorozdzielcze widma XPS poziomu rdzenia Si_{2p} (a i b) i C_{1s} (c i d) warstw a-SiOC otrzymanych z DEMS w temperaturze T_s = 30°C (a i b) i 350°C (b i d) z rozkładem na pasma składowe.



Rys. 4.1.7. Stężenia atomowe C (\Box), O (O) i Si (\Diamond) (a) oraz stosunki atomowe C/Si (\Box) i O/Si (O) (b) określone metodą XPS dla warstw a-SiOC:H wytwarzanych z prekursora DEMS w funkcji temperatury podłoża. Małe symbole wzdłuż osi pionowej odnoszą się do składu cząsteczki prekursora.

4.1.5 Reakcje chemiczne towarzyszące tworzeniu warstw z DMMS i z DEMS

Na podstawie przedstawionych badań strukturalnych oraz danych literaturowych⁷ na temat chemii związków alkoksysilanowych można zaproponować następujący hipotetyczny mechanizm najważniejszych reakcji elementarnych. Jak dobrze ustalono w przypadku procesów plazmowych RHP-CVD, ⁷⁶ prekursory DMMS i DEMS mogą podlegać reakcjom aktywacji, wzrostu i sieciowania, przyczyniając się do wzrostu filmu a-SiOC:H. Reakcje zostaną zaprezentowane na przykładzie prekursora DEMS. ¹⁰⁰

a) *Aktywacja*. Podstawowy etap aktywacji przebiega w fazie gazowej poprzez oderwanie słabo związanych atomów wodoru w cząsteczkach DEMS w reakcji z rodnikami wodorowymi wytwarzanymi w plazmie (R. 4.4.1).

 $(EtO)_2$ SiHMe + H[•] \longrightarrow $(EtO)_2$ SiMe + H₂

(R. 4.1.1)

Rodniki sililowe utworzone wg R. 4.1.1 mogą podlegać reakcjom wtórnym w fazie gazowej, tworząc rodniki na atomach węgla (R. 4.1.2).

$$(EtO)_{2}\dot{SiMe} \iff \begin{cases} (EtO)_{2}SiH\dot{C}H_{2} \\ Me(EtO)HSiO\dot{C}HMe \end{cases}$$
(R. 4.1.2)

Reakcje te mogą zachodzić także na powierzchni tworzącej się warstwy.

b) *Wzrost*. Obliczenia chemii kwantowej wskazują, że reakcja pomiędzy rodnikami Si[•] i Si[•]–O– CH₂–CH₃ prowadząca do wytworzenia połączeń Si–O–Si ma małą barierę energetyczną i jest egzotermiczna. Zatem rodniki sililowe mogą podlegać reakcjom wtórnym w fazie gazowej z cząsteczkami DEMS, w wyniku czego powstają wiązania disiloksanowe (R. 4.1.3):

$$(EtO)_2$$
SiMe + $(EtO)_2$ SiHMe \longrightarrow Me $(EtO)_2$ Si-O-Si (OEt) HMe + CH₂=CH₂ (R. 4.1.3)

Rodnikowe produkty z R. 4.4.1 i R. 4.1.2 mogą łatwo rekombinować w fazie gazowej lub na powierzchni wzrostu, z wytworzeniem nowego połączenia Si-CH₂-Si, jak ilustruje R. 4.1.4:

$$(EtO)_2SiH\dot{C}H_2 + (EtO)_2\dot{S}iMe \longrightarrow (EtO)_2HSi-CH_2-Si(EtO)_2Me$$
 (R. 4.1.4)

Produkt oligomeryczny z R. 4.1.3 może następnie ulec ponownej aktywacji z rodnikiem H⁻ i produkt disiloksanowy po reakcji z DEMS może wytworzyć cząsteczkę disiloksanu (R. 4.1.5). Ten sam produkt można otrzymać z produktu wg R. 4.1.3 i rodnika DEMS (R. 4.1.1).

$$Me(EtO)_{2}Si-O-Si(OEt)Me + (EtO)_{2}SiHMe \longrightarrow Me(EtO)_{2}Si-O-Si(OEt)Me + CH_{2}=CH_{2}$$

Reakcja ta może propagować wzrost a-SiOC:H poprzez stopniową insercję typu "had-to-tail" z wytworzeniem wiązań Si-O-Si i Si-C, najpierw w reakcji z cząsteczkami prekursora DEMS zaadsorbowanych na powierzchni wzrostu i następnie do segmentów wzrostu warstwy. Proces ten można zilustrować na podstawie elementarnych reakcji insercji produktów pośrednich zawierających wiązania Si-O i Si-C, jak opisują to równania R. 4.1.4 i R. 4.1.5 i dalej w ten sam sposób dla oligomerów siloksanowych (R. 4.1.6):

$$Me(EtO)_{2}Si-O-SiH(OEt)Me + (EtO)_{2}SiHMe \longrightarrow Me(EtO)_{2}Si-O-Si(OEt)Me + CH_{2}=CH_{2}$$

Rodnikowy produkt disiloksanowy i rodnik DEMS z R. 4.1.2 również rekombinują, dając pochodną trisiloksanową (R. 4.1.7):

$$Me(EtO)_{2}Si-O-Si(OEt)Me + (EtO)_{2}HSiCH_{2} \xrightarrow{\Delta} (EtO)_{2}MeSi-O-Si-OH_{2}-SiH(OEt)_{2}$$

(R. 4.1.7)

Rodniki silanolowe obserwowane w widmach FTIR powstają po uwolnieniu etenu z rodnika na podstawniku etoksylowym:

Me(EtO)HSiOCHMe
$$\longrightarrow$$
 Me(EtO)HSiO + CH₂=CH₂ (R. 4.1.8)

Z następującą rekombinacją z H⁻:

$$Me(EtO)HSiO' + H^{\bullet} \longrightarrow Me(EtO)HSiOH$$
(R. 4.1.8a)

Na ogrzewanym podłożu grupy silanolowe mogą tworzyć wiązania disiloksanowe z utworzeniem cząsteczek wody (R. 4.1.9):

² HOSiH(OEt)Me
$$\xrightarrow{\Delta}$$
 Me(EtO)HSi-O-SiH(OEt)Me + H₂O \uparrow (R. 4.1.9)

Wiązanie siloksanowe może powstać także w wyniku reakcji silanoli, np.:

² HOSiH(OEt)Me $\xrightarrow{\Delta}$ Me(EtO)HSi-O-SiH(OH)Me + CH₃CH₂OH (R. 4.1.9a)

Na etapie wzrostu wszystkie produkty reakcji z R. 4.1.3-8 można aktywować na powierzchni wzrostu rodnikami wodorowymi. Zakłada się, że powstałe w ten sposób rodniki odgrywają główną rolę we wzroście filmu w reżimie niskiej temperatury podłoża T_S=30–125 °C, natomiast dla T_S>125 °C wzrost filmu może również zachodzić wg reakcji R. 4.1.9.

c) *Sieciowanie*. Grupy metylosililowe i segmenty karbosilanowe mogą ulegać termicznym reakcjom sieciowania zgodnie z równaniem R. 4.1.10 i R. 4.1.11: ^{101, 102}

$$2(\stackrel{\Delta}{=}\text{Si-Me}) \xrightarrow{\Delta} \stackrel{\equiv}{=} \text{Si-CH}_2 \text{-} \text{Si} \stackrel{=}{=} \text{CH}_4 \qquad (R. 4.1.10)$$

$$\stackrel{=}{=}\text{Si-Me} + \stackrel{\equiv}{=}\text{Si-CH}_2 \text{-} \text{Si} \stackrel{\Delta}{=} \xrightarrow{- \stackrel{i}{\text{Si}} \stackrel{- \stackrel{i}{\text{CH}}}{=} \stackrel{+ \text{CH}_4}{+ \stackrel{i}{=} \stackrel{i}{\text{Si}} \stackrel{- \stackrel{i}{\text{Si}}}{=} (R. 4.1.11)$$

Reakcje sieciowania prowadzą do powstania trójwymiarowych segmentów węglika krzemu w warstwie a-SiCO:H, co wykazały wyniki badań FTIR i XPS. Równanie R. 4.1.11 jest zgodne ze spadkiem zawartości karbosilanu, Si-CH₂-Si, odnotowanych ze wzrostem T_S powyżej 300°C (Rys. 4.1.2d). R. 4.1.4 wyjaśnia wzrost połączeń Si-CH₂-Si na nieogrzewanej powierzchni, jak pokazują dane FTIR na Rys. 4.1.2b. Równanie R. 4.1.9 dobrze wyjaśnia rozpad wiązań Si-OH i Si-OEt oraz równania R. 4.1.10 i R. 4.1.11 wyjaśniają rozpad grup metylosililowych, SiMe_x.

4.1.6 Morfologia powierzchni warstw i stopień pokrycia

Badania mikroskopowe AFM warstw a-SiOC:H wykazały, że ich powierzchnia jest gładka, pozbawiona defektów i ma wysoką jednorodność morfologiczną. Rys. 4.1.8a przedstawia obrazy AFM warstw osadzanych w dwóch skrajnych temperaturach, przy T_S=30 i 350°C. Zdjęcia pokazują powierzchnię ziarnistą, przy czym wielkość ziaren zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury depozycji T_S. Obserwacja ta jest zgodna z danymi AFM zamieszczonymi na Rys. 4.1.8b, które pokazują średnią kwadratową (R_{rms}) chropowatości powierzchni w funkcji T_S. R_{rms} rośnie w wąskim zakresie małych wartości 0.5-1.5 nm wraz ze wzrostem T_S od 30°C do 400°C, przy chropowatości 0.4 nm dla czystego podłoża c-Si. Przedstawiona zależność temperaturowa chropowatości powłoki jest zależnością odwrotną od obserwowanych dla warstw otrzymywanych z innych prekursorów krzemoorganicznych. Dla porównania z

aktualnymi danymi AFM, warstwy a-SiOC osadzone na c-Si z tetrametylodisiloksanu⁷, wykazywały mniejszą chropowatość powierzchni oraz spadek wartości R_{rms} z 0.85 do 0.35 nm ze wzrostem temperatury. Wzrost szorstkości powierzchni filmu wynika ze wzrostu wielkości ziaren do ~80 nm. Nie zaobserwowano wyraźnego wpływu grubości osadzanych warstw przy zadanej temperaturze T_S na morfologię ich powierzchni. Tworzenie się wyraźnych granul wraz ze wzrostem temperatury podłoża (Rys. 4.1.8a) można przypisać mniejszej mobilności prekursorów warstwotwórczych na powierzchni wzrostu lub inicjacji ich wzrostu już w fazie gazowej.



Rys. 4.1.8. (a) Obrazy AFM warstwy a-SiOC osadzonej na podłożu c-Si w temperaturach T_s =30, 200 i 350°C oraz (b) średni kwadrat chropowatości powierzchni folii, R_{rms} , w funkcji T_s . (c) Zdjęcie SEM przekroju warstwy otrzymanej w temperaturze T_s =400°C na podłożu rowkowym/ trapezowym pasywowanym powłoką Cu. AR=1:6, SC=38%

Prawdopodobnie ten sam mechanizm odpowiada za zmienny stopień pokrycia powierzchni rowkowych powłokami naniesionymi z DMMS i DEMS w wysokich temperaturach (Rys. 4.1.8c). Struktura rowkowa, na której następował wzrost warstw miała współczynnik kształtu 2:1 o szerokość około 160 nm. Jak pokazano, równomierność wytworzonego pokrycia (tj. stosunek grubości folii na dolnej i górnej powierzchni rowka) przy użyciu prekursora DEMS wynosiła około 65%. W przypadku prekursora siloksanowego – TMDSO – równomierność podobnego podłoża rowkowego wynosiła około 95%.¹⁰³ Ogólnie obserwuje się, że osadzanie metodą RPCVD zapewnia bardzo wysoki stopień pokrycia, co można wiązać z obecnością

warstwotwórczych produktów reakcji rozpadu prekursorów, zdolnych do szybkiej migracji po powierzchni. Ta szczególnie korzystna własność procesów z udziałem zdalnej plazmy wodorowej została zaobserwowana także dla warstw a-SiC:H wytworzonych z prekursora metylosilanowego¹⁰⁴, (dimetylosililo)(trimetylosililo)metanowego¹⁰⁵ i warstw CVD a-SiO₂ utworzonych w zdalnej plazmie tlenowej z tetraetoksysilanu (TEOS). ¹⁰⁶ Gorszy stopień pokrycia z użyciem prekursorów alkoksyhydrosilanowych DMMS i DEMS można przypisać wysokim współczynnikom przyczepności reaktywnych fragmentów tych prekursorów. Dlatego też warstwotwórcze indywidua mogą w różnym stopniu wiązać się chemicznie do górnej i dolnej części rowka.

4.1.7 Właściwości warstw CVD z alkoksyhydrosilanów

a) Gęstość

Ważną właściwością warstw, która jak się oczekuje powinna zależeć od temperatury, jest jej gęstość (p). Parametr ten obliczono na podstawie masy warstwy i jej grubości mierzonych grawimetrycznie i elipsometrycznie. Rys. 4.1.9 przedstawia zależność gęstości od temperatury podłoża. Jak wynika z wykresu p wzrasta od wartości ~1.4 do 2.1 g cm⁻¹ dla DMMS i od ~1.4 do 2.4 g cm⁻¹ dla DEMS, w zakresie T_S 30÷350°C. Proces wzrostu gęstości odbywa się w dwóch zakresach temperatur podłoża ze zmianą w wąskim przedziale Ts=100-175°C. W przypadku DMMS, dla T_S<100°C, ρ wzrasta wolniej od wartości 1.36 do 1.42 g cm⁻³; powyżej tej temperatury gęstość zmienia się w zakresie większych wartości szybciej od ~1.51 do 2.11 g cm⁻ ³. Gęstość warstw wykonanych z DEMS w temperaturze przejścia ~125°C wykazuje uskok z 1.57 g cm⁻³ do 1.99 g cm⁻³ bez zmiany szybkości wzrostu. Występowanie więcej niż jednego zakresu zmian mierzonej wielkości fizycznej na wykresie zależności temperaturowej wskazuje na obecność różnych mechanizmów powstawania materiału. Analogicznie do zależności szybkości depozycji (Rys. 4.1.1), pojawienie się dwóch reżimów temperaturowych zmian gęstości zostało przypisane dwóm różnym mechanizmom formowania się warstw z prekursorów alkoksysilanowych. Dla reżimu niskotemperaturowego proces polimeryzacji CVD odbywa się głównie poprzez tworzenie wiązań Si-O-Si, Si-O-C i Si-CH₂-Si, natomiast w reżimie wysokotemperaturowym tworzą się struktury Si-O typu Q oraz w dużo mniejszym stopniu mostki weglikowe Si-C oraz wiązania poprzeczne Si-C z trzeciorzędowymi i czwartorzędowymi atomami wegla (odpowiednio Si₃CH i Si₄C).



Rys. 4.1.9. Temperaturowa zależność gęstość warstw CVD z DMMS i DEMS.

b) Współczynnik załamania światła

Rys. 4.1.10 przedstawia zależności współczynnika załamania światła n (RI) warstw a-SiOC wytwarzanych z DMMS i DEMS w funkcji temperatury podłoża. Jak widać z prezentowanego wykresu istnieją również dwa zakresy zmian współczynnika załamania światła. Po pierwsze, RI spada z 1,495 do 1,44_{DMMS} / 1,40_{DEMS} w zakresie temperatur 30-125°C. Następnie stopniowo wzrasta wraz ze wzrostem T_s osiągając przy T_s=300°C ponownie wysokie wartości ~1,46_{DMMS}/ 1,51_{DEMS}. Dla porównania wartości współczynnika załamania światła dla warstw a-SiOC wytwarzanych z prekursora disiloksanowego TMDSO rosną monotonicznie od n=1,39 do n=1,67 w zakresie 30÷350°C.⁷ Zmiany te przypisano zjawisku densyfikacji warstw spowodowane sieciowaniem, oraz towarzyszącym mu ustalaniem się, zależnym od prekursora, ilości wiązań Si–C i Si–O dających przeciwstawny wkład do wartości n materiału (n dla węglika krzemu wynosi 2.65, dla krzemionki n=1.458). W omawianych eksperymentach z alkoksysilanami procesy sieciowania zachodzące podczas osadzania przechodzą przez minimalną wartości RI przy T_S~125°C, ale nie można tego przypisać efektowi densyfikacji. W świetle badań FTIR (Rys. 4.1.2 i 4.1.3) to minimum jest raczej efektem tworzenia się substechiometrycznych struktur SiO_x podczas osadzania i związanym z nimi strukturom klatkowym odpowiedzialnym za porowatość w temperaturach T_s<125°C. Taką interpretację potwierdzają wartości współczynnika załamania światła warstw wytworzonych w temperaturze 30°C, a następnie starzonych w 600°C w atmosferze N₂. W tym przypadku wartość RI zmniejsza się z 1,49 do 1,42, natomiast grubość warstwy zmniejsza się z 434 nm aż do 240 nm.



Rys. 4.1.10. Współczynnik załamania światła (RI) warstw a-SiOC:H w funkcji temperatury podłoża. Symbol (•) oznacza współczynnik załamania światła warstwy wytworzonej w temperaturze 30°C, a następnie wygrzewanej w temperaturze 600°C.

c) Właściwości mechaniczne: twardość (H), elastyczność (E), współczynnik tarcia (μ) i przyczepność (LC)

Właściwości mechaniczne cienkich warstw CVD osadzonych w różnych temperaturach analizowano w świetle potencjalnego procesu polerowania chemiczno-mechanicznego oraz innych zastosowań, w których właściwości mechaniczne mają ogromne znaczenie.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Rys.

4.1.11 ilustruje wpływ temperatury podłoża na twardość (H) i elastyczność powłok a-SiOC wyrażonej przez moduł sprężystości (E). Wartości tych ważnych parametrów mechanicznych rosną wraz ze wzrostem T_s osiągając przy T_s=350°C swoją maksymalną wartość H≈6/6,3 GPa i E≈95/ 75 GPa odpowiednio dla DMMS/DEMS, które są niższe od wartości określonych dla krystalicznego podłoża c-Si: H≈11,4 GPa, E≈170 GPa. Wartości te są znacznie wyższe niż te podawane w literaturze dla warstw a-SiOC osadzonych z analogicznych prekursorów na c-Si metodą PE-CVD. ^{66, 110} Niskie wartości H generalnie są powiązane z niską gęstością materiału. Znacznie lepsze właściwości mechaniczne warstw obserwowane dla wyższych temperatur osadzania wynikają z obecności silnie usieciowanych struktur Si-O-Si mostkami z udziałem węgla CH_x (x≤2), a co za tym idzie większej gęstości filmu. Rzeczywiście, widma elektronowe XPS węgla C1s (Rys. 4.1.6c, d) wskazują na niską zawartość wiązań przypisanych do grupy etoksylowej lub od niej pochodzących (tj. C-O, C=O), które mogłyby pogarszyć właściwości mechaniczne.

Współczynnik tarcia (μ) warstw a-SiOC - stal nierdzewna pokazano na Rys. 4.1.11a jako funkcję temperatury podłoża. Współczynnik tarcia o stosunkowo dużej wartości spada od ~0.4 do 0.15 dla filmu nanoszonego w temperaturze 100°C, a następnie powoli spada do minimalnej stałej wartości bliskiej μ =0.1 wraz ze wzrostem T_S do 350°C. Dla porównania współczynnik tarcia zmierzony dla podłoża c-Si wyniósł μ =0.072. Związane jest to z temperaturową zależnością twardości, modułu sprężystości i szorstkości charakteryzowanych warstw oraz ścisłym związkiem tych wielkości mechanicznych ze współczynnikiem tarcia. W niskich temperaturach warstwy CVD z DMMS i DEMS, ze względu na stosunkowo niskie wartości wszystkich omawianych tutaj parametrów, tj. H, E i R_{rms} mają charakter polimerowy. Chociaż twardość i sprężystość znacznie wzrastają wraz z temperaturą (patrz Rys. 4.1.11), to szorstkość R_{rms} również wzrasta, dając stosunkowo niewielką zmianę wartości μ . Nic dziwnego zatem, że obserwowane zmiany współczynnika tarcia otrzymanych warstw są o rząd wielkości większe od obserwowanych wcześniej dla warstw RPCVD a-SiOC wytwarzanych z prekursorów metylosilanowych (Me₂SiH₂, Me₃SiH), które mieszczą się w przedziale 0.01-0.04. ¹⁰⁴

Adhezja warstw do podłoża c-Si jest reprezentowana wartościami obciążenia krytycznego L_C, wyznaczona początkiem pęknięć konforemnych oraz zmian współczynnika tarcia rejestrowanych podczas pomiaru. Wartości obciążenia krytycznego adhezji L_C wyznaczona dla warstw różniących się grubością została znormalizowana do grubości 100 nm, przyjmując liniową zależność grubości od L_C. Wykres znormalizowanego obciążenia krytycznego w funkcji temperatury podłoża pokazany na Rys. 4.1.12b wskazuje na znaczną poprawę przyczepności przejawiającą się wzrostem L_C z 0.8 mN do 3.6 mN wraz ze wzrostem T_S. Również w tym przypadku przypisuje się to przekształceniu warstw w silnie usieciowany materiał o dużej gęstości, jednocześnie silnie przylegający do podłoża. Zakłada się, że w mechanizmie przyczepności istotną rolę może odgrywać tworzenie się wiązań chemicznych pomiędzy podłożem a rosnącą warstwą, których stężenie rośnie wraz z temperaturą podłoża. Liniowa zależność L_C od temperatury sugeruje również, że polepszaniu przyczepności nie towarzyszy wzrost naprężeń w powłoce SiOC, jakiego można by się spodziewać dla depozytów w wysokich temperaturach.



Rys. 4.1.11. Twardość H(O) i moduł sprężystości E(D) warstw CVD nanoszonych z DMMS i DEMS na podłożu c-Si w funkcji temperatury podłoża.



Rys. 4.1.12. Zmiany współczynnika tarcia (a) i obciążenia krytycznego (b) filmów CVD z DEMS osadzonych na podłożu c-Si w funkcji temperatury podłoża.

4.1.8 Podsumowanie

Z danych termicznie aktywowanej szybkości osadzania warstw wynika, że w badanym zakresie temperatur podłoża T_S=30-350°C proces RHP-CVD z użyciem prekursorów DMMS i DEMS przebiega według dwóch mechanizmów o różnych parametrach aktywacyjnych. Na podstawie wyników badań FTIR oraz ¹³C i ²⁹Si CP/MAS NMR stwierdzono, że warstwy wytwarzane w niskim zakresie temperatur zawierają w swojej strukturze fragmenty strukturalne pochodzące od macierzystych prekursorów, w tym nie tylko nieprzereagowane grupy funkcyjne metylosililowe i etoksysililowe, ale także nowo powstałe grupy silanolowe. W wysokich temperaturach obserwuje się gęsto upakowane struktury sieciowe z niewielką obecnością grup organicznych CH_x (x<3). Oznacza to, że wzrost T_S wiąże się z eliminacją grup organicznych i późniejszym sieciowaniem poprzez utworzenie szkieletowej sieci Si-O-Si z raczej niewielką obecnością jednostek węglikowych/ węglowodorowych. Proces eliminacji powyżej 125°C objawia się także drastycznym wzrostem gęstości oraz wzrostem współczynnika załamania światła. RI (n) warstw a-SiOC w zakresie T_S=30-125°C osiąga wartość minimalną, co można przypisać tworzeniu się porowatej struktury depozytu. Obniżenie wartości RI cienkich

warstw można również osiągnąć poprzez wysokotemperaturowe wygrzewanie produktu. Proces ten wyraźnie zaobserwowano dla warstwy wytworzonej w temperaturze $T_S=30^{\circ}C$. Współczynnik załamania światła RI obniżył się z 1,49 do 1,42 po starzeniu w temperaturze 600°C w atmosferze N₂. W tym przypadku, co pokazały badania FTIR, termiczne starzenie prowadziło do częściowej eliminacji grup organicznych ze struktury i utworzenia nowych wiązań siloksanowych Si–O–Si w wyniku kondensacji grup silanolowych Si-OH. O porowatości materiału świadczy obecność bardziej intensywnego zbocza przy 1135 cm⁻¹ w stosunku do głównego maksimum pasma drgań Si-O-Si przy 1040 cm⁻¹. Tworzenie dodatkowych wiązań Si–O–Si w wyniku starzenia termicznego poprawia właściwości mechaniczne depozytu.

W świetle badań AFM i SEM warstwy a-SiOC:H są materiałami pozbawionymi defektów, są morfologicznie jednorodne i charakteryzują się niewielką chropowatością powierzchni. Jednakże chropowatość ich powierzchni wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, co kontrastuje z obserwowanymi w dalszej części pracy zmianami chropowatości powierzchni warstw wytwarzanych z innych prekursorów krzemoorganicznych. Obserwowaną chropowatość powierzchni wraz ze wzrostem T_s przypisuje się zmniejszonej mobilności powierzchniowej warstwotwórczych cząsteczek i ich dużemu współczynnikowi przylegania. Niższa ruchliwość powierzchniowa cząsteczek adsorbujących może nieco pogorszyć właściwości pokryciowe, co zostało zaobserwowane w badaniach SEM podłoży rowkowych pokrytych warstwą SiOC.

Selektywność reakcji indukowanych atomowym wodorem sprzyja również przemianie grup alkoksylowych w rodniki sililowe lub grupy silanolowe, które łatwo ulegają reakcjom prowadzącym do utworzenia sieci siloksanowej. Proces ten prowadzi do obniżenia RI do obserwowanej wartości 1,40. Przy wysokich temperaturach podłoża dominują reakcje termochemiczne, w wyniku których grupy alkilosililowe prekursora przekształcają się w struktury węglikowe Si-C.

4.2 Cienkie warstwy tlenowęglika krzemu wytwarzane w selektywnym procesie CVD z cyklicznego dioksa-tetrasilacykloheksanu ²D₂

4.2.1 Wstęp

Węglik krzemu (SiC) jest niedrogim materiałem ściernym otrzymywanym na skalę przemysłową w wysokotemperaturowej reakcji krzemionki i węgla od końca XIX wieku. Dzisiejsze zainteresowanie tym materiałem związane jest z nowymi metodami jego wytwarzania opartymi na pirolizie krzemowych polimerów preceramicznych, przeważnie poli(karbosilanów). ^{111, 112} Użycie polimerowych prekursorów krzemowych ma zaletę związaną z obniżeniem temperatury wytwarzania i formowaniem kształtu. Daje też możliwość wytwarzania materiałów w postaci włókien, warstw, substancji porowatych, oraz sensorów i detektorów. ¹¹³ Domieszkowane atomami tlenu i/lub azotu materiały klasy węglika krzemu typu SiOC, SiCN, SiOCN zostały dość dobrze rozpoznane i znakomicie poszerzają możliwości aplikacyjne SiC.

Jedną z dziedzin intensywnego zainteresowania naukowego i aplikacyjnego prekursorami krzemoorganicznymi są cienkowarstwowe technologie wytwarzania. Przykładem są otrzymywane z tych związków powłoki na powierzchniach niemetalicznych jak i metalicznych wykazujące min. doskonałe właściwości mechaniczne i barierowe. Jednolite warstwy klasy SiC, tzn. bez niepożądanych pęknięć powstających podczas spiekania powłok z polimerów preceramicznych, można otrzymywać kilkoma metodami, przede wszystkim metodą chemicznego (CVD) lub fizycznego (PVD) nanoszenia z fazy gazowej z małocząsteczkowych prekursorów krzemowych. Pomimo szeregu zalet, min. brak skurczu termicznego, metody te mają kilka wad. Są nimi: (a) mała ruchliwość powierzchniowa prekursorów warstwotwórczych, co w rezultacie powoduje niekonforemne pokrywanie podłoża o złożonym profilu geometrycznym; (b) wymagane jest, np. w metodzie termochemicznej CVD, ogrzewane podłoża do wysokich temperatur ~900°C, co wyklucza pokrywanie wielu materiałów o małej odporności termicznej, a w przypadku stali może wywoływać niepożądane zmiany strukturalne; (c) częste tworzenie się warstw o niejednorodnej i zdefektowanej strukturze morfologicznej; (d) w cząsteczce prekursora rozrywane jest dowolne wiązanie (Si-O, Si-N, Si-C, C-H, N-C) z czym związany jest złożony mechanizm procesów przebiegających w plazmie Zjawisko to utrudnia precyzyjne sterowanie procesem CVD oraz wytwarzanie warstw o powtarzalnej strukturze i właściwościach. Przyjęta w niniejszej pracy, alternatywna do tradycyjnych procesów CVD, metoda wytwarzania warstw klasy węglika krzemu jest pozbawiona powyższych wad.

Na podstawie poprzednich badań prowadzonych w CBMiM PAN z użyciem liniowych wodorosilanów^{7, 68, 114} można oczekiwać, że zastosowanie cyklicznych prekursorów umożliwi otrzymanie nowej klasy cienkich powłok tlenowęglika krzemu o unikalnych właściwościach ze względu na dużą twardość, adhezję i doskonałą zdolność pokrywania powierzchni rozmaitych podłoży o złożonym profilu.

Badania w tym rozdziale pracy dotyczą syntezy, wytwarzania i charakterystyki cienkich warstw klasy tlenowęglika krzemu SiOC:H o zadanym składzie i właściwościach z nowego prekursora krzemoorganicznego oktametylo-dioksa-tetrasilacykloheksanu, $\Box^{((SiMe_2)_2-O)_2}$ (²D₂) - cyklicznego metylosilaeteru. Produkty warstwotwórcze powstają w tym przypadku na drodze rozerwania wiązania sililowego Si-Si w wyniku ataku rodników wodorowych wytwarzanych w selektywnym procesie plazmowym RP-CVD. Przebieg depozycji warstwy może być ponadto kontrolowany temperaturą podłoża w zakresie 30-400 °C. Prekursor charakteryzuje mała zawartość tlenu w stosunku do udziału krzemu i węgla.

Cykliczny metylosilaeter ²D₂ można również polimeryzować metodą klasycznej polimeryzacji kationowej. ^{115, 116} Otrzymane poli(metylosilaetery) mają strukturę liniowego poli(dimetylosilanu), w których ugrupowania siloksanowe regularnie oddzielają jednakowe sekwencje sililenowe Si-Si. Można je zaklasyfikować jako polimery preceramiczne o potencjalnie korzystniejszych właściwościach niż powszechnie stosowane poli(metylosilany) (-SiMe₂-)_n i poli(metylosiloksany) (-Me₂SiO-)_n. ¹¹¹ Poli(metylosiloksan) jest polimerem o elastycznym łańcuchu, niskiej temperaturze T_g i dobrze rozpuszczającym się w wielu rozpuszczalnikach. Przeciwnie, poli(metylosilany) są krystaliczne, nierozpuszczalne i trudne w obróbce. Poli(metylosilaetery) są również krystaliczne, ale rozpuszczalne i topliwe. Zachowują również wiele ważnych właściwości poli(metylosilanów). Zawierają też mniej tlenu niż poli(metylosiloksany), zatem ich ceramiki (ang. *polimer derived ceramics*, PDCs) powinny zawierać stosunkowo więcej krzemu i węgla w stosunku do tlenu.

Preceramiczne materiały SiOC otrzymywane są najczęściej poprzez katalityczne sieciowanie polimerów siloksanowych w obecności nieusuwalnego katalizatora Pt¹⁶, bądź ostatnio w reakcji przenoszenia wodorków katalizowanych boranem B(C₆F₅)₃.¹¹⁷ Poszukiwanie nowych mechanizmów sieciowania, kluczowego procesu w ceramizacji poli(siloksanów) w połączeniu z metodą polimeryzacji RHP-CVD daje możliwość otrzymywania materiałów preceramicznych z silaeterów.

W niniejszym rozdziale została sformułowana teza, że poli(silaetery) (PSE) zawierające sekwencje sililowe (Si-Si)_{x≥2}, otrzymane w wyniku konwencjonalnej polimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia będą również zdolne do reagowania z rodnikami H i przekształcania się w usieciowany materiał preceramiczny. W wyniku ataku wodoru wiązanie Si-Si zostaje rozerwane. Reakcja jest selektywna – inne wiązania nie są aktywowane przez wodór atomowy. Warstwy były otrzymywane z poli(oksybisdimetylosililenu) (-SiMe₂SiMe₂O-)_n metodą *spin coating*, a następnie sieciowane w wyniku ataku rodników wodorowych na sekwencje sililowe Si-Si makrocząsteczki. Struktury i właściwości tak otrzymanych warstw porównane zostały z polimerowymi warstwami SiOC:H otrzymywanymi metodą RHP-CVD.

Do tej pory nie otrzymywano cienkich warstw klasy SiOC z cyklicznych silaeterów. Ich specyfikę i wyjątkowość będzie można wykazać przy użyciu selektywnych metod wytwarzania. Badania stwarzają również dobrą okazję do pokazania potencjału permetylowanych polimerów silaeterowych jako związków PDCs (*polimer derived ceramics*) zarówno wytwarzanych na drodze polimeryzacji CVD jak i klasycznej polimeryzacji kationowej. Poszukiwanie nowych mechanizmów sieciowania, kluczowego procesu w ceramizacji poli(silanów) w połączeniu z metodą polimeryzacji RHP-CVD daje możliwość otrzymywania materiałów preceramicznych z silaeterów. Badania rozpoczynają syntezy cyklicznego prekursora silaeterowego ²D₂ oraz permetylowanego polisilaeteru (PSE) metodą klasycznej polimeryzacji CVD z ²D₂ na nieogrzewanym podłożu w temp. 30°C, b) warstwy CVD na ogrzewanym podłożu w zakresie temperatur do 400°C i c) warstwy polimerowe z PSE nakładane metodą *spin-coating* z roztworu. Warstwy otrzymane w T_S=30°C, zarówno CVD jak i PSE, będą w dalszej kolejności również termicznie przetwarzane oraz charakteryzowane. Ideę badań przedstawiono na Rys. 4.2.1.



Rys. 4.2.1. Schemat blokowy badań warstw poli(silaeterowych) oraz klasy SiOC wytwarzanych z cyklicznego oktametylo-1,4-dioksa-2,3,5,6-tetrasilacykloheksanu (²D₂): (a) metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia, (b) metodą depozycji RHP-CVD. Cienkie warstwy poli(oksybisdimetylosililenu) PSE będą przygotowane metodą *spin-coating* a następnie sieciowane w obecności rodników H. Będą one materiałami referencyjnymi w badaniach procesów sieciowania i ceramizacji.

4.2.2 Prekursory i ich charakterystyka

Oktametylo-1,4-dioksa-2,3,5,6-tetrasilacykloheksan (²D₂), zwany dalej cyklicznym silaeterem, jako prekursor procesów CVD i polimeryzacji został syntetyzowany metodą hydrolitycznej kondensacji z 1,2-dichlorotetrametylodisilanu.¹¹⁸ Monomer oczyszczano przez sublimację (temperatura topnienia 45°C). Jego czystość potwierdziły badania NMR w CDCl₃ jąder ¹H (triplet przy 0.215 ppm), ¹³C (singlet przy 2.44 ppm) i ²⁹Si (singlet przy 3.933 ppm). ²D₂ tworzy odpowiedniej jakości monokryształy w temperaturze pokojowej bezpośrednio z poreakcyjnego proszku w wyniku sublimacji i krystalizacji na ściankach ampułki. Strukturę cząsteczki przedstawia Rys. 4.2.2. Strukture molekularna oktametylo-dioksatetrasilacykloheksanu rozwiązano już wcześniej, ¹¹⁹ jednak w przypadku obecnej analizy część niezależna została przypisana inaczej. Nie ma też zaburzenia w obszarze atomu tlenu, co było widoczne w poprzednio badanej strukturze.

Analizując obraz dyfrakcji proszkowej związku ²D₂ (Rys. 4.2.3) stwierdzić można, że wśród wielu pików rozpraszania, istnieje rodzina składająca się z 4 wąskich intensywnych odbić stopniowo malejących ze wzrostem kąta odbicia. Pozycje 2θ tych pików to 10.922°, 21.915°, 33.104° i 44.54°. Przestrzenna separacja warstw odbijających obliczona ze wzoru Bragga wynosi 8.11 nm, co stanowi połowę wymiaru komórki wzdłuż osi c, prostopadle do której cząsteczki tworzą najgęściej upakowane płaszczyzny.



Rys. 4.2.2. Schemat ORTEP cząsteczki ²D₂ wyznaczony metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich z atomami uwidocznionymi w postaci elipsoid drgań termicznych przedstawionych z prawdopodobieństwem 50%. Cząsteczka ma środek symetrii. W obszarze atomów tlenu brak zaburzeń. Wybrane długości wiązań: Si1-Si2 2.3637(5) Å, Si1-O1 1.6431(12) Å, Si2-O1 1.6420(11) Å, Si1-C11 1.8610(17) Å, Si1-C12 1.8654(17) Å. Dane krystalograficzne: C₈H₂₄O₂Si₄, *M*=264.64; komórka jednoskośna: *a*=7.60422 Å, *b*=6.40513 Å, *c*=16.17771 Å, *B*=94.5127°, *V*=785.509 Å³; grupa przestrzenna P2₁/n, *Z*=2.



Rys. 4.2.3. Dyfraktogram proszkowy XRD cząsteczki ²D₂.

Poli(oksybisdimetylosililen) (PSE) o wzorze [-Si(CH₃)₂Si(CH₃)₂SiO-]_n otrzymano metodą kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia z ²D₂ (50% w chlorku metylenu) inicjowanej kwasem trifluorometanosulfonowym według opisu. ¹²⁰ Polimeryzację prowadzono przez 8 godzin w temperaturze 25°C w przepływie suchego azotu w szklanym reaktorze z kranem i septą do pobierania próbek. Za pomocą strzykawki wprowadzano CF₃SO₃H w CH₂Cl₂ do uzyskania stężenia inicjatora 5×10⁻³ mol L⁻³. Po 8 godzinach uzyskano 85% konwersji monomeru. Polimeryzację kończono wprowadzając mieszaninę Et₃N i Me₃SiCl (5:1 mol/mol). Et₃N użyto w 10-krotnym nadmiarze molowym w stosunku do inicjatora. Me₃SiCl służył do sililowania grup końcowych. Polimer wytrącono w metanolu i dalej suszono przez ogrzewanie

w temperaturze 90°C pod próżnią (10⁻² Torr) przez 20 godzin. Wysoką czystość syntetyzowanego poli(oksybisdimetylosililenu) o M_n =35000 i M_n/M_w =2,5 potwierdziły widma ¹H, ¹³C i ²⁹Si NMR wykonane w CDCl₃, które wykazały jedynie ostre singlety przy odpowiednio 0.144 ppm, 1.983 i 0.772 ppm. Wzory chemiczne ²D₂ i PSE przedstawiono na Schemacie 3.1.

Próbka PSE w stanie stałym rozprasza światło i nie jest przezroczysta, co sugeruje przynajmniej jej częściowo krystaliczną strukturę w temperaturze 20°C. Rzeczywiście, dyfraktogram XRD pokazuje szerokie maksima przy 20=11.89° i 21.55° oraz dwa wąskie i bardzo intensywne piki przy 20=12.86° i 21.82°. Sugeruje to, że odstęp międzypłaszczyznowy d w krysztale wynosi 13.75 Å i 12.21 Å (Rys. 4.2.4a). Nakładanie się położeń szerokich pików fazy amorficznej i wąskich fazy krystalicznej może wskazywać na korelację obydwu faz.



Rys. 4.2.4. Dyfraktogram XRD cienkiej warstewki PSE: a) próbka jak zsyntetyzowana, b) ogrzewana w temperaturze 80°C przez 1 min, c) po ekspozycji w zdalnej mikrofalowej plazmie wodorowej przez 15 min w temperaturze 120°C.

Ogrzewanie w temperaturze 80°C przez 1 minutę powoduje zanik piku przy 21.82° wraz z jego amorficznym odpowiednikiem (Rys. 4.2.4b). Poddanie tej próbki działaniu rodników wodorowych wytwarzanych w plazmie mikrofalowej powoduje względne zmniejszenie zawartości fazy amorficznej do 12.14° (Rys. 4.2.4c). Określenie warunków temperaturowych najbardziej odpowiednich dla reakcji z atomowym wodorem, tj. bez obecności fazy krystalicznej, przeprowadzono metodą DSC. Termogram próbki PSE przedstawiono na Rys. 4.2.5, który ukazuje szereg przejść fazowych związanych ze zmianami fazy krystalicznej. ¹²¹ Potwierdzają to pomiary temperaturowe XRD, które były wykonane w temperaturach pomiędzy obserwowanymi przemianami kolejno w -60, -25, 10, 30 i 60°C (Rys. 4.2.5). Ostatnie

przejście fazowe w temperaturze 46.6°C związane jest z topnieniem fazy krystalicznej. Zatem w warunkach powyżej 55°C próbka pozostaje w stanie lepkiej cieczy.



Rys. 4.2.5. Termogram DSC PSE a) próbka po syntezie, b) po HRP w 120°C przez 15min

4.2.3. Szybkości osadzania warstw w procesie CVD

Osadzanie filmu z monomeru ((Me₂Si)₂O)₂ (²D₂) metodą RHP-CVD w zdalnej plazmie wodorowej odbywało się bez obecności wzbudzonych atomów wodoru H* i fotonów UV w konfiguracji reaktora z pułapką fotonową w postaci rogu przy wlocie sekcji zdalnej doprowadzającej wodór do reaktora (Rys. 3.1). Wzbudzone atomy wodoru we wnęce mikrofalowej emitują głównie światło o długości fali 100, 486.2 i 655.9 nm. ^{122, 123} Przybliżoną liczbę rodników wodorowych na cząsteczkę związku źródłowego ²D₂ w obecnych warunkach eksperymentalnych oszacowano na 300. Cząsteczki prekursora w fazie gazowej aktywowane wodorem, głównie w postaci rodników, osadzały się na podłożu o zadanej temperaturze T_S. Stwierdzono, że szybkość osadzania r_d dla danej T_S jest niezależna od czasu osadzania, podobnie jak dla prekursorów alkoksywodorosilanowych (Rozdz. 4.1) i dla T_S=30°C wynosiła r_d=28 nm min⁻¹. Wartość r_d maleje wraz ze wzrostem temperatury podłoża; dla T_S=350°C wynosiła zaledwie 1,4 nm min⁻¹. Zmiany szybkości powstawania warstwy na podłożu ogrzewanym do temperatury 350°C przedstawiono na Rys. 4.2.6a. Dane te wykreślono również we współrzędnych Arrheniusa (Rys. 4.2.6b), aby można określić ilościowo aktywację termiczną depozycji CVD.



Rys. 4.2.6. (a) Szybkości wzrostu r_d warstwy CVD a-SiCO osadzanej z prekursora ²D₂ w funkcji temperatury podłoża. (b) Szybkości wzrostu r_d we współrzędnych aktywacyjnych (Arrheniusa). Załączony rysunek do (a) przedstawia wykres przyrostu grubości w funkcji czasu.

Efekt aktywacji termicznej charakteryzuje się temperaturowymi zależnościami szybkości osadzania wyrażonymi w postaci wykresów Arrheniusa, co przedstawiono na Rys. 4.2.6. Jak widać z przebiegu punktów pomiarowych, szybkość osadzania zależy od temperatury podłoża w dwóch zakresach od początkowych warunków otoczenia do 180°C i powyżej 200°C. Parametry równania Arrheniusa wyliczone z liniowych zależności tych wykresów, czyli wartości energii pozornej aktywacji termicznej (E_{app}), wynikające z nachylenia r_d na wykresie Arrheniusa, wynoszą -17.9 kJ/mol⁻¹ i -4.9 kJ/mol⁻¹. Sugeruje to, że chociaż aktywacja związku źródłowego zachodzi głównie w fazie gazowej, proces osadzania jest kontrolowany przez adsorpcję produktów warstwotwórczych na powierzchni wzrostu.

$E_{app}=E_r + \Delta H_{ads}$

Istnienie dwóch zakresów temperatur wskazuje na istnienie dwóch mechanizmów wzrostu warstwy. Na spowolnienie wzrostu grubości warstwy obserwowane w wyższych temperaturach mają wpływ reakcje aktywowane termicznie prowadzące do powstania lotnych produktów i wzrost gęstości warstwy. Zjawiska te są odpowiedzialne za obserwowaną ujemną energię aktywacji E_{app} reakcji warstwotwórczych na powierzchni wzrostu. Zatem ujemne wartości E_{app} wynikają z faktu, że wartość bezwzględna ΔH_{ads} jest większa od wartości E_r (gdzie E_r oznacza energię aktywacji reakcji tworzenia filmu, a ΔH_{ads} jest pozornym ciepłem adsorpcji prekursorów warstwotwórczych na powierzchni wzrostu i ma wartość ujemną). Niewielkie wartości absolutne E_{app} w procesach CVD dowodzą, że adsorpcja i reakcje prekursorów na powierzchni tylko nieznacznie przeważają nad ich dyfuzją do powierzchni wzrostu. Ujemne wartości pozornej energii aktywacji dla ²D₂ (Rys. 4.2.6) są spowodowane wyższym stężeniem prekursorów warstwotwórczych w fazie gazowej, warunkującym adsorpcyjny mechanizm procesu CVD.

4.2.4 Struktura chemiczna i właściwości warstw CVD z ²D₂ i PSE

4.2.4.1 Badania FTIR

Strukturę warstw pod kątem wpływu temperatury osadzania zbadano metodą absorpcyjnej spektroskopii FTIR. Spektroskopia IR w przypadku cienkich warstw CVD jest jedną z najbardziej przydatnych technik uzyskiwania informacji o ich składzie molekularnym i strukturze.¹²⁴ W wyniku selektywnej reakcji prekursora ²D₂ z H[•]·i jego konwersji do form molekularnych biorących udział w tworzeniu struktury cienkowarstwowej, w miarę wzrostu temperatury, rejestrowano widma absorpcji IR charakterystyczne dla tlenowęglika krzemu. W zależności od temperatury osadzania widma IR różniły się intensywnością pasm pochodzących od wiązań Si-H i Si-CH_n (1≤n≤3) oraz zróżnicowaniem kształtu pasm związanym ze strukturą układu C-Si-O. Dla podwyższonych temperatur podłoża T_s dominują struktury usieciowane z małą zawartością grup organicznych nad strukturami polimerowymi otrzymywanymi w niskich temperaturach do ~150°C (Rys. 4.2.7). Przypisania obserwowanych pasm absorbancji w widmach FTIR są podane w Tabeli 4.2.1, które oparto o dane IR dla znanych związków krzemoorganicznych¹²⁵⁻¹²⁷, a także dla warstw z prekursorów krzemoorganicznych badanych we wcześniejszych pracach zespołu^{15, 128}. Szczegółowa analiza tych widm wskazuje, że wraz z temperaturą zmienia się nie tylko szybkość osadzania, ale także struktura warstw CVD (Rys. 4.2.7).



Rys. 4.2.7. Transmisyjne widma IR warstw otrzymane z prekursora ²D₂ metodą HRP-CVD w różnych temperaturach podłoża. Linia przerywana oznacza monomer ²D₂.

W widmie IR prekursora $^{2}D_{2}$ widać drgania charakterystyczne dla metylowej grupy siloksanowej przy 2956 i 2894 cm⁻¹ (drgania rozciągające v(C-H)), 1400 oraz 1248 cm⁻¹ (drgania zginające δ(Si-CH₃)), w przedziale 900-700 cm⁻¹ (wielomodowe drgania rozciągające v(Si-C)) i przy 681 oraz 664 cm⁻¹ drgania kołyszące p(CH₃). Dla wiązań siloksanowych widoczne jest pasmo przy 1064 cm⁻¹ (v(Si-O-Si)) i przy 542 cm⁻¹ (drgania struktury cyklu Si-O-Si) (Rys. 4.2.7a, Tabela 4.2.1). W przypadku warstwy naniesionej w temperaturze T_S=30°C ostatnie pasmo IR przy 542 cm⁻¹ zanika, a pasmo Si-O-Si ulega wyraźnemu poszerzeniu w zakresie 1200-960 cm⁻¹. Zawiera ono trzy cechy widmowe zlokalizowane odpowiednio przy ~1120, ~1065 i 1025 cm⁻¹. Zbocze przy 1065 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym Si–O–Si jak w disiloksanach a jego położenie wskazuje na istnienie znacznej ilości krótkich jednostek Si-O-Si. Natomiast zbocze przy 1120 cm⁻¹ może świadczyć o obecności dłuższych i/lub rozgałęzionych struktur. Maksimum przy 1026 cm⁻¹ odpowiada przede wszystkim nowo utworzonej jednostce disililometylenowej Si-CH₂-Si, a nie ugrupowaniu Si-O-C, ponieważ koreluje z nowym pasmem 1365 cm⁻¹ przypisywanym drganiom deformacyjnym δ (CH₂) ¹²⁹. Dodatkowo zaobserwowano dwa nowe pasma przy 2122 i 910 cm⁻¹ związane z utworzeniem wiązań Si-H. Pasma te są oznaką zerwania wiązania Si-Si w cząsteczce ²D₂ pod wpływem rodników wodorowych. Otwarciu pierścienia $^{2}D_{2}$ towarzyszy także przesunięcie drgań δ (Si-CH₃) z pozycji 1248 cm⁻¹ do 1259 cm⁻¹, które przypisuje się zmniejszeniu liczby podstawników metylowych na atomie Si. Pasma absorpcji pomiędzy 900 a 700 cm⁻¹ to nakładające się mody drgań różnych grup wiązań atomowych. Trzy nałożone maksima przy 834, 798 i 774 cm⁻¹ można przypisać drganiom kołyszącym -CH₃ oraz drganiom rozciągającym Si–(CH₃)_x, Si–O–C i Si–C. W rzeczywistości pasma te, z wyjątkiem pików Si-H, obserwuje się dla warstw osadzanych do T_s=175°C. Powyżej tej temperatury obserwuje się drastyczny spadek intensywności pasm CH przy ~2950 cm⁻¹ i Si-CH₃ przy ~1260 cm⁻¹, z jednoczesną restrukturyzacją dominujących szerokich pasm przy 1002 i 792 cm⁻¹, co przypisuje się drganiom Si–O–Si (lewa strona pasma przy 1125 cm⁻¹), Si–C–Si i Si–O–C. Jak można wnioskować z braku pasma -OH przy ~3500 cm⁻¹ wszystkie warstwy są mało wrażliwe na wilgoć obecną w powietrzu. Dla warstw osadzanych z TMDSO indukowane temperaturą przejście od prekursora struktury materiału polimeropodobnego SiOC z dużą ilością jednostek -CH₃ do warstwy ceramicznej o dużej gęstości usieciowania i niskim stopniu uwodornienia zaobserwowano w znacznie niższej temperaturze T_s, tj. w ~100°C.⁷ TMDSO jest jednym z postulowanych półproduktów otwarcia pierścienia prekursora ²D₂ w HRP (patrz część mechanistyczna).

Silny spadek intensywności maksimum związanego z grupą Si–CH₃ (1274 cm⁻¹) obserwuje się powyżej temperatury podłoża 175°C i można to wiązać ze zmianą mechanizmu tworzenia warstwy z udziałem procesów wolnorodnikowych, takich jak rozerwanie niektórych wiązań Si–C, C–H i Si–Si. Znaczna część grup metylowych musi zostać przekształcona w szkieletowe grupy sililometylenowe, a w wyższych temperaturach węglikowe. Obserwuje się jednocześnie głęboką modyfikację kształtu pasma związaną głównie z wiązaniami Si–O–Si/Si–C–Si. Spadek intensywności grzbietu pasma przy 1150 cm⁻¹ i wzrost maksimum pasma przy 1005 cm⁻¹ jest kolejnym przejawem dużych zmian w strukturze powstającej warstwy. Co więcej, w miarę dalszego wzrostu temperatury osadzania ta modyfikacja kształtu jest bardziej wyraźna, czemu towarzyszy wzrost gęstości warstwy, ^{7, 100} co będzie dyskutowane w dalszej części pracy.

Tabela 4.2.1. Przypisanie pasm absorpcji w widmach IR dla osadzanych warstw a-SiOC:H z ${}^{2}D_{2}$ dla różnych temperatur podłoża T_s oraz dla polimerowej folii PSE otrzymanej z CH₂Cl₂ i poddanej działaniu rodników H[•] w temperaturze 120°C.

Przypisanie	Monomer	Warstwa CVD	Warstwa CVD	PSE	PSE po
pasma*		<i>T</i> s =30° C	<i>T</i> s=350°C		HRP
vas(C-H) w CH₃	2956	2957	-	2953	2958
vs(C-H) w CH3	2894, 2795	2901, 2796	-	2894, 2793	2897
v(Si-H)	-	2126	-		2122
δas(CH3) w Si-CH3	1401	1407	-	1403	1404
δ(CH ₂) w Si-CH ₂ -Si		1355	-		
$\delta_s(CH_3)$ w Si-CH ₃	1248	1259	1264	1250	1260
v _{as} (SiOSi)	1064, 1026 sh Cycle siloks. mają tylko 1 pasmo			1056 sh, 1025 Liniowe łańcuchy dimetylosiloksano we typu D	
v _{as} (SiOSi), łańcuch lub mały cykl, v(Si-C-Si) w (Si- CH ₂ -Si)		1056 sh, 1027	1133sh, v _{as} (Si-O- Si) wnęka 1002 v _{as} (SiOC)		1056, 1033
δ(Si-H)	-	909	-	-	910
ρ(CH ₃) w Si(CH ₃) ₂	847sh	832	812sh	853, 832	853, 832
ρ(CH₃) w grupie Si-Si, v(SiC)	806	798	792, 733sh v(SiC) carbidowe	815	800
ρ(CH₃) in Si-CH₃	770	771	-	768	768
v(SiC) w ((CH ₃) ₂ Si) ₂ grupie	714, 679	728, 683		681	686
611 Si-Si w krysztale				644	
v₅(SiSiO) Si-Si-O w pierścieniu	542				

*oznaczenia drgań: v – rozciągające; δ – zginające; ρ – wahadłowe (kołyszące); as - asymetryczne; s – symetryczne; sh – grzbiet pasma.

Widmo IR polimeru PSE jest podobne do widma monomeru ${}^{2}D_{2}$, z wyjątkiem poszerzenia i przesunięcia pasma Si-O-Si z 1064 do 1025 cm⁻¹ oraz braku pasma przy 542 cm⁻¹ (Rys. 4.2.8). Różnice te wynikają z cyklicznej i liniowej struktury związków oraz różnych mas cząsteczkowych. Z kolei w zakresie 1270-970 cm⁻¹ widmo to jest podobne do widma warstwy CVD osadzanej w temperaturze T_S=30°C. Interesującym w tym względzie może być porównanie warstwy CVD z polimerem PSE, który został poddany działaniu plazmy HRP. Stosunkowo słabe wiązania Si-Si łańcucha polimeru PSE w obecności rodników w temperaturze 120°C powinny ulec rozerwaniu tworząc wiązania Si-H. Wynik pokazuje, że istotnie pojawiają się maksima przy 2124 (drg. rozciągające Si-H) i przy 910 cm⁻¹ (drgania zginające Si-H). Dochodzi jednocześnie do zmiany położenia maksimum pasma Si-O-Si z pozycji 1025 cm⁻¹ do 1056 cm⁻¹ wynikającej ze wzrostu intensywności po stronie wyższych częstotliwości. Obserwowana jest również względna zmiana intensywności maksimów w paśmie 900-750 cm⁻¹ oraz zanik dwóch maksimów przy 681 i 644 cm⁻¹. Zatem widmo IR

polimeru PSE po reakcji z rodnikami H jest bardzo podobne (posiada te same cechy spektralne z wyjątkiem pasma przy 1356 cm⁻¹) do widma cienkiej warstwy CVD osadzonej z $^{2}D_{2}$ w T_S=30°C.



Rys. 4.2.8. Transmisyjne widma IR warstwy PSE uzyskanej metodą *spin coating* i tej samej warstwy wygrzewanej w temperaturze 120°C przez 15 min w zdalnej plazmie wodorowej HRP.

4.2.4.2 Spektroskopia ²⁹Si i ¹³C NMR

Charakterystykę strukturalną wytworzonych materiałów na nie ogrzewanym podłożu uzupełniono eksperymentami wysokorozdzielczej spektroskopii ²⁹Si i ¹³C NMR w stanie stałym (Rys. 4.2.9). Pomiary w roztworze dotyczyły jedynie niewielkiej, rozpuszczalnej części produktów CVD i nie będą tutaj prezentowane. Badania NMR przeprowadzono dla warstw CVD osadzanych w temperaturze 30°C, gdyż tylko ten materiał można było zebrać z podłoża w dostatecznej ilości. Warstwy wytwarzane już w nieco wyższych temperaturach (75-100°C) mocno przylegały i były zbyt twarde do mechanicznego usunięcia.

²⁹Si CP/MAS NMR ciała stałego jest czułą metodą badawczą precyzyjnie monitorującą otoczenie atomów krzemu, szczególnie sąsiedztwo atomów tlenu i węgla. ^{87, 130} W rozgałęzionych i częściowo usieciowanych depozytach SiOC:H o charakterze polimeropodobnym z dość dużą ilością grup organicznych (CH_n, 1≤n≤3) analiza NMR pokazuje ich złożoną strukturę chemiczną, zupełnie odmienną od struktury prekursora. Zarówno w przypadku depozytów CVD otrzymanych na nieogrzewanym podłożu jak i polimeru PSE poddanego działaniu plazmy wodorowej w widmie ²⁹Si NMR obserwuje się mieszaninę co najmniej trzech z pięciu możliwych połączeń tetraedrycznych SiO_xC_{4-x} (x=1, 2, 3). Wynika ona z reorganizacji wiązań Si-O i Si-C po zerwaniu wiązań Si-Si i modyfikacji otoczenia atomów krzemu. Omawiane widma zawierają pasma typowe dla polisiloksanów z grupami metylosililowymi. ¹³⁰

Widmo ²⁹Si NMR cyklicznego prekursora ²D₂ w CDCl₃ zawiera tylko jeden intensywny sygnał przy 3.93 ppm, który jest przypisany krzemowi związanemu z grupą metylową, natomiast w przypadku widma PSE rezonans ten jest przesunięty w stronę wyższego pola przy 0.78 ppm. Analogicznie sygnały ¹³C NMR są położone przy 2.44 ppm (²D₂) i 1.98 ppm (PSE). W widmie węgla główny sygnał przy 0 ppm przypisany jest węglu grupy końcowej Si–(CH₃)₃ i łańcucha Si(CH₂)₂, którego stężenia są początkowo wysokie, co jest zgodne z analizą FTIR. W widmach CP/MAS NMR warstw CVD sygnały te są nadal widoczne, jednak o znacznie

zmniejszonej intensywności (Rys. 4.2.9). Obserwuje się równocześnie nowe, dominujące oraz mniejsze, szerokie sygnały, które można przypisać jednostkom strukturalnym M (SiOC₃) przy 3.7 ppm, M^H (SiOHC₂) przy -1.8, -10.5 ppm, D (SiO₂C₂) przy -23.9 ppm, T (SiO₃C) przy -60 i -68 ppm, gdzie M oznacza atom krzemu związany z jednym atomem tlenu, D z dwoma, a T z trzema atomami O. W widmie rezonansu ²⁹Si depozytu CVD-30°C nie występują jednostki X (SiC₄) i Q (SiO₄), których położenie obserwuje się zazwyczaj odpowiednio przy -10 ppm i poniżej -100 ppm. ¹³¹ Obecne są natomiast nowe jednostki strukturalne przy -23.9 ppm zawierające grupę Si-CH₂-, które już w niskich temperaturach są odpowiedzialne za usieciowaną strukturę materiału.

Złożone widmo rezonansu ²⁹Si NMR PSE-HRP na Rys. 4.2.9, wskazuje na silną restrukturyzację łańcucha polisilaeterowego PSE w reakcji z atomowym wodorem w (120°C). Słabe wiązanie Si-Si łatwo ulega homolitycznemu rozszczepieniu przez H[•] prowadząc do depolimeryzacji liniowego łańcucha, w wyniku czego mogą powstać produkty liniowe oligomeryczne, cykliczne bądź o strukturze rozgałęzionej i usieciowanej. Widmo ²⁹Si PSE-HRP odpowiada widmu próbki CVD-30°C, tj. wykazuje sygnały rezonansowe przy -1.8, -21.4, -23.0, -24.0 ppm, ale bez sygnałów przy 3.7, -10.5 i -60 ppm. Z kolei sygnały ¹³C NMR przy 7.5, 1.48, 0.02 i -3.6 ppm mają swoje odpowiedniki dla PSE-HRP przy 0.45, -0.18 i -3.62 ppm (bez rezonansu 7.5 ppm), ale dla warstwy CVD-30°C są wyraźnie szersze niż dla polimeru PSE-HRP po reakcji z wodorem.



Rys. 4.2.9. Widma ²⁹Si CP/MAS NMR (a) i ¹³C CP/MAS NMR (b) polimerowego materiału CVD osadzonego w 30°C (a, linia czarna) z cyklicznego silaeteru ²D₂ i z liniowego PSE po działaniu plazmy wodorowej w 120°C (b, linia niebieska). Pionowe kreski na osiach przesunięcia chemicznego oznaczają wartości dla monomeru ²D₂ i PSE.

4.2.4.3. Badania XPS warstw ²D₂-CVD i PSE-RHP po reakcji z H⁻

Celem analiz metodą spektroskopii elektronowej w zakresie rentgenowskim XPS było uzyskanie dalszych szczegółowych danych o połączeniach atomowych w cienkiej folii z PSE modyfikowanej plazmą wodorową RHP oraz porównanie ich z warstwą ²D₂-CVD wytworzonej na nieogrzewanym podłożu oraz zbadanie zmian w strukturze chemicznej warstw ²D₂-CVD w funkcji temperatury depozycji. Pomiary XPS obejmują jedynie kilkunanometrową warstewkę przypowierzchniową i nie obejmują składu wzdłuż całego przekroju grubości filmu.

Przykładowe widmo przeglądowe (szerokoskanowe) XPS badanych filmów (Rys. 4.2.10) pokazuje obecność odrębnych pasm przy wartościach energii wiązania 101.2, 282.6 i 530.5 eV, które odpowiadają atomowym poziomom energii elektronów rdzenia (z powłok wewnętrznych) o konfiguracji Si 2p, C 1s i O 1s. Natomiast pasma XPS badanych próbek otrzymane w modzie wysokorozdzielczym (Rys. 4.2.11) są superpozycją energii szeregu składowych, które na podstawie danych literaturowych pochodzą od sąsiedztwa innych atomów. Np. szerokie pasmo Si 2p można rozłożyć na trzy składniki o energiach wiązania 101.9, 102.6 i 103.6 eV wynikających z połączenia atomu Si odpowiednio z dwoma (-C₂-Si-O₂-), trzema (-C-Si-O₃-) i czterema (Si-O₄-) atomami tlenu. Można zauważyć, że udział składników C-C/C-H dla próbki T_S=30 °C maleje na korzyść składników z innym sąsiedztwem węgla, tj. Si-C i -C-Si-O-, dla folii wytworzonej w temperaturze T_S=300 °C.



Rys. 4.2.10. Widmo XPS warstwy RHP-CVD wykonanej z ${}^{2}D_{2}$ w 100°C. Próbka zawiera następujące pierwiastki: C, O, Si.

Widma XPS dwóch rodzajów polimeropodobnych warstw silaeterowych, tj. otrzymanych metodą RHP-CVD z ²D₂ w temperaturze 30°C oraz folii PSE-RHP nanoszonej techniką *spin coating* i sieciowanej w zdalnej plazmie wodorowej (RHP) w temperaturze 120°C zawierają pasmo o energiach wiązania elektronów Si 2p 99.4/100.0 eV przypisane składowym Si 2p_{3/2}/Si 2p_{1/2}; dla PSE-RHP widoczne jest jedno szerokie pasmo przy 99.2 eV. Obecność tych pasm pochodzi od elektronów Si 2p biorących udział w wiązaniu Si-Si, które zanika dla wyższych temperatur. Szerokie, intensywne pasmo Si 2p dla warstwy CVD-30°C przy 102.5 eV można rozdzielić na 3 składowe 101.7, 102.6 i 103.5 eV, a dla próbki PSE-RHP na 4 składowe 100.6, 102.0, 102.8 i 104.4 eV (Rys. 4.2.8). Udział pasma wysokoenergetycznego 102.5 eV w widmie XPS jest większy dla próbki CVD wytworzonej w temperaturze 30°C niż dla próbki PSE-RHP, co wskazuje na utratę wiązań Si-Si (patrz niżej). Pasmo 102.5 eV jest charakterystyczne dla polimerów dimetylosiloksanowych i przypisane jest wiązaniu Si-O/C-Si-O (tlenek krzemu/tlenowęglik krzemu). Maksimum pasma Si 2p dla próbek osadzanych w temperaturach powyżej 100°C przesuwa się do pozycji 103.0 eV. Widmo C 1s dla próbki PSE-RHP po dekonwolucji zostało opisane główną składową pochodzącą od wiązań C-C/C-H,

podobnie jak dla próbki ²D₂-CVD-30°C z dominującą składową od ugrupowania C-Si-O. W miarę wzrostu temperatury osadzania udział ugrupowań z węglem nie zmniejsza się, co uwidacznia się w składzie zarówno pasma Si 2p jak i C 1s. Jest to spowodowane pojawieniem się nowego wiązania węglikowego Si-C obecnego jako poszerzenie obwiedni po stronie niższych energii wiązania przy 283.7 eV.



Rys. 4.2.11. Rozłożone na pasma składowe widma XPS elektronów powłok wewnętrznych, tzw. poziomu rdzenia Si 2p i C 1s: a) PSE po działaniu HRP w 120°C i cienkich warstw CVD z $^{2}D_{2}$ osadzonych w temperaturach 30°C (b), 100°C (c) i 300°C (d).

Na podstawie pomiarów szeroko zakresowych XPS i natężenia linii fotoemisji w zakresie do 1250 eV (przykładowy skan na Rys. 4.2.10) przeprowadzono analizę składu pierwiastkowego próbek i wyznaczono ich zawartość procentową w materiale z obszaru przypowierzchniowym. Analizę elementarną wykonano dla próbek osadzanych w różnych

temperaturach. Wraz ze wzrostem temperatury podłoża następuje wzrost działu tlenu. Dla porównania zawartość poszczególnych atomów C, O i Si w cząsteczce prekursora $^{2}D_{2}$ oznaczono na Rys. 4.2.12 małymi symbolami, przy osi pionowej wykresu. Skład warstwy a-SiOC:H otrzymanej w niskiej temperaturze podłoża (T_S=30°C) zawiera mniej krzemu i więcej węgla w stosunku do składu prekursora.

Analiza XPS wykazuje niewielką zależność składu atomowego od temperatury, który ustala się po reakcji prekursora z atomowym wodorem. Produkty warstwotwórcze zawierają mniej krzemu (33.6%) i węgla (34.8%) na korzyść tlenu (31.7%) w porównaniu z ich zawartością w prekursorze źródłowym, które wynoszą odpowiednio 46.7% (Si), 40% (C) i 13.3% (O). Natomiast zawartość poszczególnych pierwiastków w folii PSE-RHP jest nieco inna, ale zmienia się w podobny sposób – zawartość Si jest większa (45%), węgla mniejsza (29.2%), podobnie jak tlenu (25.8%). Wzrost zawartości krzemu w warstwie powierzchniowej próbki PSE-RHP, wskazuje na utratę części organicznej. Powodem może być utlenianie zachodzące w wyniku przechowywania próbek w warunkach atmosferycznych po działaniu HRP.



Rys. 4.2.12. Udział poszczególnych pierwiastków w strefie powierzchniowej warstwy wykonanej z ²D₂ w funkcji temperatury podłoża T_s.

4.2.4.4 Reakcje chemiczne związane z powstawaniem warstw CVD z prekursora $^{2}D_{2}$

Na podstawie badań strukturalnych charakteryzujących produkty osadzania związku źródłowego w reakcji z atomowym wodorem oraz danych literaturowych opisujących reakcje w fazie gazowej związków disilanowych z rodnikami wodorowymi^{128, 132} można zaproponować hipotetyczny mechanizm etapu aktywacji w badanym procesie RHP-CVD. Z badań reaktywności związków wodorosilanowych w obecności atomowego wodoru stwierdzono, że wiązania C–H, Si–C i Si–O są niereaktywne, natomiast za obserwowaną zdolność ²D₂ do tworzenia warstw (etap inicjowania procesów CVD) odpowiada wiązanie Si-Si. Również w przypadku cyklicznych związków disilanowych można przyjąć podobny temperaturowy schemat mechanizmu osadzania, który obejmuje etapy aktywacji, wzrostu i sieciowania przyczyniające się do formowania warstw a-SiOC.¹²⁸

Wykazano, że zerwanie wiązania Si–Si, równanie (R .2.1), jest pierwszym etapem rozkładu zarówno w procesach pirolizy, jak i fotolizy. Rozpad ten może zachodzić poprzez atak czołowy (prostopadle do wiązania Si-Si) lub boczny atomu wodoru (wzdłuż wiązania Si-Si) ¹³³. Dla cząsteczki heksametylodisilanu (HMDS) bariera energetyczna ataku czołowego, E_a =13.4 kJ·mol⁻¹, jest niższa od bariery energetycznej dla ataku bocznego, E_a =27.6 kJ·mol⁻¹. Stąd atak czołowy atomu wodoru na wiązanie Si-Si jest reakcją bardziej uprzywilejowaną. Natomiast bariera energetyczna dla dysocjacji wiązania Si-H w reakcji z atomem wodoru jest jeszcze niższa i wynosi E_a =10 kJ·mol⁻¹.

a) Aktywacja cząsteczek prekursora. Reakcją pierwotną związaną z konwersją prekursora ²D₂ do produktów warstwotwórczych jest insercja rodnika wodorowego H[•]·do wiązania Si-Si (ΔH= -24 kJ mol⁻¹) inicjująca jego rozerwanie. ¹²⁸ Proces ten prowadzi do powstawania centrów rodnikowych na atomach krzemu. Cykl silaeterowy (Me₂Si)₂O)₂ ma dwa potencjalne centra reaktywne inicjujące otwarcie pierścienia i dalszych reakcji następczych i/lub reakcji oligomeryzacji, które mogą prowadzić do rozgałęzień, a w wyższych temperaturach do eliminacji grup metylowych i sieciowania warstwowego depozytu. Otwarty cykl może mieć strukturę rodnikową lub birodnikową z siloksanowymi grupami końcowymi:

$H^{\bullet} + ((Me_2Si)_2O)_2 \rightarrow HMe_2Si - O - Me_2SiSiMe_2 - O - Si^{\bullet}Me_2$	(R. 2.1)
---	----------

 $H^{\bullet} + HMe_{2}Si - O - Me_{2}SiSiMe_{2} - O - Si^{\bullet}Me_{2} \rightarrow Me_{2}Si^{\bullet} - O - Me_{2}SiSiMe_{2} - O - Si^{\bullet}Me_{2}$ (R. 2.2)

W kolejnym kroku produkty (R. 2.1) i (R. 2.2) mogą rekombinować do ²D₂, polimeryzować lub rozpadać się do krótszych fragmentów z przyłączeniem lub abstrakcją wodoru:

$2(Me_2Si^{\bullet}-O-Me_2SiSiMe_2-O-Si^{\bullet}Me_2) \rightarrow Me_2Si^{\bullet}-O-((Me_2Si)_2O)_3-Si^{\bullet}Me_2$	(R. 2.3)
$H^{\bullet} + Me_2Si^{\bullet} - O - Me_2SiSiMe_2 - O - Si^{\bullet}Me_2 \rightarrow Me_2Si^{\bullet} - O - Si^{\bullet}Me_2 + Me_2HSi - O - Si^{\bullet}Me_2$	(R. 2.4)
$H^{\bullet} + Me_2HSi - O - Si^{\bullet}Me_2 \rightarrow Me_2Si^{\bullet} - O - Si^{\bullet}Me_2 + H_2$	(R. 2.5)

Można zauważyć, że rodniki (R. 2.4, 2.5) są strukturalnie takie same jak produkty aktywacji tetrametylodisiloksanu (TMDSO) w zdalnej plazmie wodorowej i będą podlegały podobnym reakcjom wtórnym jak zaproponowane dla tego związku wcześniej⁷. Np. birodnik TMDSO może ulec fragmentacji do 1,1-dimetylosilanonu i dimetylosililenu:

 $Me_2Si^{\bullet}-O-Si^{\bullet}Me_2 \rightarrow Me_2Si=O + Me_2Si:$

Reakcja (R. 2.6) może przebiegać zarówno w fazie gazowej pod wpływem absorpcji ciepła wydzielonego w silnie egzotermicznej reakcji rekombinacji wodoru H⁻ na cząsteczce birodnika albo na ogrzewanym podłożu. Z kolei dimetylosililen, Me₂Si:, utworzony w reakcji (R. 2.6) może na ogrzewanym podłożu ulegać reakcji izomeryzacji do 1–metylosilenu¹³⁴:

$$Me_2Si: \longrightarrow MeHSi=CH_2$$

(R. 2.7)

(R. 2.6)

Dimetylosilanon, dimetylosililen i 1-metylosilen, silnie reaktywne produkty odpowiednio reakcji (R. 2.6) i (R. 2.7), aktywnie uczestniczą w procesie wzrostu warstwy tlenowęglika krzemu.

Związki (R. 2.1) i (R. 2.2) mogą rekombinować z wodorem tworząc liniowy tetrametylobis(dimetylosililoksy)disilan (HMe₂Si–O–Me₂Si-)₂, lub z innym produktem rodnikowym (R. 2.1), tworząc dłuższą liniową cząsteczkę silaeteru (R. 2.8) albo większy cykl (R. 2.9):

 $2(HMe_2Si-O-Me_2SiSiMe_2-O-Si^{\bullet}Me_2) \rightarrow Me_2HSi-O-(Me_2SiSiMe_2-O)_3-SiHMe_2$ (R. 2.8)

 $2(Me_2Si^{\bullet}-O-Me_2SiSiMe_2-O-Si^{\bullet}Me_2) \rightarrow ((Me_2Si)_2O)_4)$ (R. 2.9)

Należy zauważyć, że produkty zawierające grupę wodorosilanową, np. (R. 2.1) i (R. 2.4), mogą ulegać kolejnej eliminacji wodoru, tworząc odpowiednie rodniki. Rodniki wodorowe mogą reagować poprzez insercję z wiązaniami disilanowymi Si–Si, również z produktami zaadsorbowanymi na powierzchni wzrostu warstwy, np. (R. 2.6), podobnie jak w przypadku polimerowej warstwy PSE.

Rodniki siloksanowe wytwarzane w reakcjach zgodnie z równaniami R. 2.1 i R. 2.2 mogą ulegać wtórnym reakcjom z grupą Si-Si obecną w cząsteczce prekursora $^{2}D_{2}$ i w produktach (R. 2.8), (R. 2.9) 102 :

$$^{\circ}OMe_{2}Si^{\bullet} + ^{\circ}OMe_{2}Si - SiMe_{2}O^{\sim} \rightarrow ^{\circ}OMe_{2}SiH + ^{\circ}OMe_{2}Si - SiC^{\bullet}H_{2}MeO^{\sim}$$
(R. 2.10)

Produkt reakcji równ. R. 2.10, rodnik dimetylosiloksydisilanowy, może izomeryzować do rodnika trimetylodisilametylenowego (równanie R. 2.11), a następnie dysocjować na rodnik dimetylosiloksanowy i metylosilen (równanie R. 2.12)⁷:

$$^{\circ}OMe_{2}Si-SiMeC^{\bullet}H_{2}O^{\sim} \rightarrow ^{\circ}OMe_{2}Si-CH_{2}-Si^{\bullet}MeO^{\sim}$$
(R. 2.11)

$$^{\circ}OMe_{2}Si-CH_{2}-Si^{\bullet}MeO^{\sim} \rightarrow ^{\circ}OMe_{2}Si^{\bullet}^{\sim} + ^{\circ}OMeSi=CH_{2}$$
(R. 2.12)

Reakcje wg równania (R. 2.9) i (R. 2.10) są endotermiczne i mogą przebiegać na oggrzewanym podłożu. Dwa rodniki dimetylosiloksanowe powstające w reakcjach wg równ. R. 2.1 mogą również ulegać dysproporcjonowaniu (równ. R. 2.13) lub rekombinacji (równ. R. 2.14)

$$2(^{\circ}OMe_{2}Si^{\bullet}) \rightarrow ^{\circ}OMe_{2}SiH + ^{\circ}OMeSi=CH_{2}$$
(R. 2.13)

$$2(^{\circ}OMe_{2}Si^{\bullet}) \rightarrow ^{\circ}OMe_{2}Si - SiMe_{2}O^{\circ}$$
(R. 2.14)

dając ugrupowania metylosilenowe lub disilanowe. Rodniki dimetylosiloksanowe mogą również bezpośrednio dysproporcjonować do rodników metylosilenowych:

$$^{\circ}OMe_2Si^{\bullet} \rightarrow ^{\circ}OMeSi=CH_2+H$$
 (R. 2.15)

i dalej reagować z produktem silenowym do rodników trimetylodisilametylenowych

$$^{\circ}OMe_{2}Si^{\bullet} + ^{\circ}OMeSi=CH_{2} \rightarrow ^{\circ}OMe_{2}Si-CH_{2}-Si^{\bullet}MeO^{\circ}$$
(R. 2.16)

 $^{\circ}OMe_{2}SiH + ^{\circ}OMeSi=CH_{2} \rightarrow ^{\circ}OMe_{2}Si-CH_{2}-SiMeO^{\circ} + H$ (R. 2.17)

Sileny, ~OMeSi=CH₂, w wyniku dimeryzacji mogą dawać produkt cykliczny 1,3-dimetylo-1,3-disiloksancyklobytan:



W produktach przemiany substratów interesujący jest udział liniowych i cyklicznych ugrupowań karbosilanowych o strukturze -Me₂SiCH₂SiMe₂-.¹⁰²

b. Reakcje wzrostu

Produkty rodnikowe reakcji aktywacji (R. 2.1) i (R. 2.2) mogą ulegać rekombinacji na powierzchni podłoża tworząc liniowe bądź cykliczne segmenty zgodnie z reakcjami (R. 2.5) i (R. 2.6), które **Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**dominują dla niskich temperatur podłoża. Tworzy się wówczas warstwa o charakterze materiału polimerowego.
W wyższych temperaturach ważną rolę w propagacji wzrostu warstwy zaczynają odgrywać wysoce reaktywne produkty reakcji (R. 2.3) i (R. 2.4) – dimetylosilanon, dimetylosililen i 1–metylosilen - poprzez insercję do tworzącej się struktury warstwy.

Dimetylosilanon propaguje wzrost warstwy poprzez wbudowywanie się do wiązań Si–O wg R. 2.19:

$$Me_2Si=O + \equiv Si-O-Si \equiv \rightarrow \equiv Si-O-SiMe_2-O-Si \equiv$$
(R. 2.19)

Dimetylosililen i 1-metylosilen mogą łatwo ulegać insercji do wiązań Si-C w grupach metylosililowych prowadząc do rozgałęzień:

$$Me_2Si: + \equiv Si - C \equiv \rightarrow \equiv Si - SiMe_2 - C \equiv$$
(R. 2.20)

$$MeHSi=CH_2 + \equiv Si-C \equiv \rightarrow \equiv Si-CH_2-SiHMe-C \equiv$$
(R. 2.21)

Reakcje włączania R. 2.19– R. 2.21 mają charakter egzotermiczny i zachodzą spontanicznie. Z kolei wiązania disilanowe (Si–Si) mogą ulegać termicznemu przegrupowaniu do wiązań karbosilanowych (–Si–CH₂–Si–) zgodnie z reakcją R. 2.22: ^{135, 136}

$$-S_{i}-SiMe_{2}-C_{-} \xrightarrow{\Delta} -S_{i}-CH_{2}-CH_{-}C_{-}$$
Me
(R. 2.22)

c. Reakcje sieciowania

W warstwach powstających na ogrzewanym podłożu grupy metylosililowe i segmenty karbosilanowe ulegają termicznemu sieciowaniu zgodnie z reakcjami R. 2.23 i R. 2.24:

$$2\left(-\overset{i}{S_{1}}\overset{i}{Me}\right) \xrightarrow{\Delta} -\overset{i}{S_{1}}\overset{i}{CH_{2}}\overset{i}{-\overset{i}{S_{1}}} + CH_{4} \bigstar \qquad (R. 2.23)$$

$$-\overset{i}{S_{1}}\overset{i}{Me} + -\overset{i}{S_{1}}\overset{i}{-\overset{i}{CH_{2}}}\overset{i}{-\overset{i}{S_{1}}} - \overset{i}{\overset{i}{S_{1}}} - \overset{i}{\overset{i}{S_{1}}} - \overset{i}{\overset{i}{S_{1}}} - \overset{i}{\overset{i}{S_{1}}} + CH_{4} \bigstar \qquad (R. 2.24)$$

Reakcje te wyjaśniają spadek udziału grup metylosililowych oraz wzrost udziału karbosilanowych i węglikowych wiązań S–C obserwowany ze wzrostem temperatury podłoża w widmach IR. Reakcje sieciowania znajdują także odbicie we wzroście gęstości warstw. W procesie sieciowania powstaje warstwa o trójwymiarowej strukturze tlenowęglika krzemu.

Przedstawione powyżej reakcje dobrze opisują wyniki uzyskane z spektroskopii XPS dotyczące procentowego stężenia atomów wchodzących w składu warstwy. Zależność udziału krzemu i węgla dobrze opisują reakcje "kontrolujące" etap sieciowania. Produktami ww. reakcji są struktury tlenku krzemu lub tlenowęglika krzemu. Warto podkreślić, że sieciowanie następuje dla temperatury podłoża T_S>200 °C, gdyż wówczas obserwujemy gwałtowny spadek zawartości wodoru spowodowany eliminacją grup metylowych –CH₃ w postaci metanu. W usieciowanej warstwie mogą pozostawać atomy węgla z wytworzonymi rodnikami na etapie aktywacji (reakcja R. 2.2). Stąd procentowa zawartość tego pierwiastka zmniejsza się znacznie wolniej niż w przypadku wodoru. Obserwowany wzrost zawartości tlenu i krzemu dla temperatur podłoża T_S>200 °C dobrze opisują reakcje sieciowania, w których widać, że warstwę tę tworzą w większości atomy tlenu i krzemu, pozbawione grup organicznych.

4.2.4.5 Badania termograwimetryczne TGA polimerowych warstw CVD i PSE-RHP

Termoliza depozytu CVD otrzymanego z prekursora krzemoorganicznego ²D₂ na nieogrzewanym podłożu prowadzi do stopniowej utraty masy. Zmiany rozpoczynają się w temperaturze 300°C i mają dwie fazy zachodzące w 391°C i 522°C, w których dochodzi do utraty 31.3% i 64.6% ciężaru próbki. Termoliza kończy się w 650°C z wytworzeniem stałych produktów ceramicznych, m.in. tlenowęglika krzemu a–SiCO:H w ilości 4.1 % wyjściowej masy (Rys. 4.2.13). Przebieg procesu termolizy usieciowanego polisilaeteru PSE-RHP jest bardziej złożony. Można wydzielić trzy zakresy temperatur przy 405, 451 i 572°C ze zmianami odpowiednio 75.7% i 21.9% oraz powstaniem osadu w ilości 2.4%. Termoliza czystego PSE pozostawia 14% wagi próbki wyjściowej (Rys. 4.2.14).



Rys. 4.2.13. Wykres zmian masy warstwy ²D₂-CVD-30°C wytworzonej na nieogrzewanym podłożu podczas termolizy.



Rys. 4.2.14. Wykres zmian masy warstwy PSE-RHP podczas termolizy.

Piroliza w strumieniu azotu jest procesem ciągłym, prowadzącym do zmian w strukturze materiału i jego składzie. W przypadku warstwy CVD obserwuje się jedynie przejścia związane z wysokotemperaturową konwersją organiczno–ceramiczną. Dla próbki PSE-HRP obserwuje się przebieg termograwimetryczny typowy dla związków krzemotlenowęglowych, które w zakresie niskich temperatur ~ 200 °C ulegają przemianom ze struktury regularnej do

nieregularnej. Głównym produktem pirolizy w temperaturze 650°C może być krzemionka, jak również pewna ilość tlenowęglika krzemu ze śladami amorficznego węgla.¹³⁷ Produkty te są wynikiem homolitycznego rozerwania wiązań \equiv Si-CH₃ (\equiv Si·+·CH₃) i w obecności wolnych rodników zerwania wiązań C-H co prowadzi do powstawania ugrupowań Si-CH₂-Si, Si-CH(Si-)-Si i uwolnienia metanu CH₄.

4.2.4.6 Analiza morfologii powierzchni metodą mikroskopii AFM

Morfologia powierzchni warstwy jest istotna ze względu na zastosowania warstw CVD jako cienkich kilku - kilkunastonanometrowych pokryć. Przeprowadzone pomiary mikroskopem sił atomowych AFM pokazują, że warstwy są bardzo gładkie, jednorodne i wolne od defektów strukturalnych. Wykazują one ziarnistą budowę, którą dobrze charakteryzuje parametr R_{rms} (*ang.* Root Mean Square), jego mniejsza wartość wskazuje na większą gładkość warstwy. Przykładowe zdjęcia dla trzech temperatur podłoża T_S= 30°C, 100°C i 350°C zamieszczone są na Rys. 4.2.15.



Rys. 4.2.15. Obrazy z mikroskopu AFM warstw CVD wykonanych z ${}^{2}D_{2}$ dla temperatur podłoża T_s 30°C, 100°C i 300°C oraz wykres szorstkości ich powierzchni w funkcji T_s.

Przedstawione powyżej zdjęcia pokazują nierówności powierzchni warstw. Analizując profil nierówności powierzchni dla wszystkich temperatur podłoża uzyskano wykres zależności szorstkości podłoża R_{rms} w funkcji T_S (Rys. 4.2.15). Z wykresu wynika, że wraz ze wzrostem temperatury podłoża szorstkość powierzchni początkowo rośnie do 0.7 nm w temp. 100°C, a następnie maleje i zbliża się do wartości R_{rms} =0.45 nm dla $T_s \sim 250$ °C (wartości szorstkości podłoża c–Si wynosi ~0.25 nm). Spadkowi szorstkości towarzyszy tworzenie się coraz drobniejszych i liczniejszych form globularnych. W jeszcze wyższych temperaturach na powierzchni pojawiają się większe ziarna, które są odpowiedzialne za zwiększanie wartość R_{rms} . Zmienny, oscylacyjny przebieg gładkości może być związany z różną mobilnością prekursorów warstwotwórczych na powierzchni wzrostu warstwy w funkcji temperatury podłoża T_S , na który mają wpływ reakcje chemiczne powodujące silne sieciowanie.

4.2.4.7 Właściwości warstw - gęstość i współczynnik załamania światła

Gęstość warstw wyznaczona była z pomiarów masy osadzanej warstwy na szkiełku mikroskopowym o znanej powierzchni i grubości, którą oznaczano w pomiarach elipsometrycznych. Wyznaczone gęstości dla różnych temperatur podłoża T_s przedstawia Rys. 4.2.16a.



Rys. 4.2.16. Zależność gęstości ρ (a) i współczynnika załamania światła n dla λ = 620 nm (b) warstw CVD wykonanych z ²D₂ w funkcji temperatury podłoża T_s.

Wraz ze wzrostem temperatury depozycji warstw T_s wartość gęstości wzrasta, co dowodzi zwiększonego stopnia upakowania struktury spowodowanego eliminacją grup organicznych, zachodzącą dla wyższych temperatur podłoża. Wzrost gęstości spowodowany procesem sieciowania (prowadzącym do tworzenia się wiązań Si–C) prowadzi do przekształcenia warstwy z materiału polimeropodobnego dla niskich temperatur do materiału ceramicznopodobnego tworzonego w wyższych temperaturach osadzania. Mała gęstość dla T_s<180 °C rzędu 1.5-1.6 g·cm⁻³ może wynikać z niskiego stopnia usieciowania warstwy wskazując przy tym na jej polimerową naturę. Duży wzrost gęstości warstwy w zakresie temperatur podłoża od T_s=200°C do T_s=350°C powodowany jest, jak już wspomniano, procesem sieciowania warstwy. Warty odnotowania jest fakt skokowej zmiany zależności wzrostu grubości warstwy w funkcji temperatury, która ma miejsce dla T_s=180-200°C.

Ważnym parametrem po względem aplikacyjnym cienkich warstw CVD jest współczynnik załamania światła, który został wyznaczony w pomiarach elipsometrycznych. Uzyskane wartości współczynnika załamania n w zależności od temperatury podłoża przedstawia Rys. 4.2.16b. Z przedstawionego wykresu widać, że wraz ze wzrostem temperatury podłoża T_s współczynnik załamania światła n wyraźnie wzrasta od wartości n=1.49 w T_s=30°C do wartości maksymalnej n=1.585 dla temperatur podłoża T_s=300–400°C. Przy czym charakter zmian ma analogiczny przebieg jak omawiane wcześniej temperaturowe zmiany gęstości warstw z charakterystyczną "temperaturą przejścia" w zakresie T_s 180-200°C. Podobną zależność obserwujemy dla gęstości w funkcji współczynnik załamania światła, co pozwala wnioskować, że n jest ściśle związany z procesami sieciowania warstw.



Rys. 4.2.17. Zależność korelacyjna między gęstością i współczynnikiem załamania światła dla warstw ²D₂-CVD otrzymywanych w temperaturach 30-350°C.

4.2.4.8. Fotoluminescencja

Badania fotoluminescencji (PL) przeprowadzone na wytworzonych warstwach pokazują, że warstwy te charakteryzują się szerokim widmem emisyjnym w zakresie 380-650 nm. Wyniki dla różnych temperatur podłoża T_S przedstawione są na Rys. 4.2.18a. Wszystkie widma emisyjne charakteryzują się pojedynczym asymetrycznym kształtem, którego maksimum zależy od temperatury depozycji i przypada na zakres długości fal równy λ =410–460 nm. Szerokość pasm wynika z sygnałów emisyjnych, które pochodzą z różnych zdelokalizowanych stanów obecnych w warstwach krzemotlenowęglowych a–SiOC:H. ⁷ Wskazują na to widma wzbudzania fotoluminescencji (Rys. 4.2.18b) ilustrujące ewolucję stanów absorpcji warstw w funkcji temperatury. Warstwę CVD-30°C charakteryzuje dobrze wydzielone pasmo z maksimum przy 365 nm. Wzrost temperatury depozycji T_S stopniowo wykształca nowe pasmo przy 325 nm i przesuwa pierwotne pasmo w stronę wyższych energii do położenia 360 nm. Następuje zmiana struktury elektronowej, która powoduje zmianę emisji fotoluminescencji w zależności od energii wzbudzenia.



Rys. 4.2.18. Widma fotoluminescencji (λ_{Ex} =350 nm) (a) i wzbudzania fotoluminescencji (λ_{Em} =450 nm) (b) warstw wykonanych z ²D₂ dla różnych temperatur podłoża T_s.

4.2.5 Podsumowanie

Z kinetyk osadzania warstw w funkcji temperatury wynika, że dla temperatur osadzania T_S=30-350°C proces RHP-CVD z użyciem prekursora ²D₂ przebiega według dwóch mechanizmów o różnych parametrach aktywacyjnych. Na podstawie wyników badań FTIR oraz ¹³C i ²⁹Si CP/MAS NMR stwierdzono, że warstwy wytwarzane w niskim zakresie temperatur zawierają w swojej strukturze fragmenty strukturalne pochodzące od macierzystego prekursora -(CH₃)₂SiO-. W wysokich temperaturach obserwuje się małe uwodornienie mierzone obecnością grup CH₃. Oznacza to, że konsekwencją wzrostu T_S jest eliminacja grup organicznych i sieciowanie poprzez utworzenie szkieletowej sieci Si-O-Si/ Si-CH_x-Si (x<2). Wzrostowi temperatury osadzania towarzyszy także znaczący wzrost gęstości (od 1.5 do 2.5 g/cm³) oraz wzrost współczynnika załamania światła (od 1.49 do 1.58). Te wartości są za sobą skorelowane. Badania powierzchni mikroskopią AFM pokazały, że warstwy a-SiOC:H są jednorodne o małej chropowatości. Jednak ich wartość zależy zmiennie od temperatury T_S najpierw wzrastając do 0.67 nm w 100°C, a następnie opadając do najniższej wartości 0.3 nm

przy 250°C. Warstwy wykazują fotoluminescencje, podobnie jak większość materiałów plazmowych SiOC:H

Ciekawym wynikiem wydaje się być porównanie usieciowania cienkiej warstwy polimeropodobnego depozytu CVD z prekursora ²D₂ z warstwą polimeru silaeterowego poddaną działaniu zdalnej plazmy wodorowej, PSE-HRP. Widma FTIR wskazują na aktywację PSE pod wpływem H. W reakcji z wodorem wiązania łańcucha -Si-Si- ulegają rozerwaniu prowadząc do oligomeryzacji po przyłączeniu wodoru albo mogą rekombinować tworząc usieciowany polimer. Obecność sieciowania uwidacznia się w przebiegu termolizy warstwy po plazmie wodorowej. Warstwa CVD, jak można było oczekiwać, jest bardziej usieciowana, o czym świadczy wagowa pozostałość na poziomie 4.1% po termolizie w 700°C w stosunku do 2.4% wagowej pozostałości PSE-HRP.

4.3 Cienkie warstwy SiOC wytwarzane w selektywnym procesie CVD z cyklicznego tetrametylocyklotetrasiloksanu D₄^H

4.3.1 Wstęp

Rozwój szybkich komputerów i pamięci elektronicznych, sieci komunikacyjnych wysokiej częstotliwości, urządzeń elektroluminescencyjnych i fotowoltaicznych, elastycznych wyświetlaczy, itp. wymaga nowych materiałów polimerowych o unikalnych właściwościach, takich jak niska stała dielektryczna, regulowany współczynnik załamania światła, wysoka twardość, odporność termiczna i przetwarzalność. Służyłyby one przede wszystkim do wytwarzania cienkich, funkcjonalnych warstw lub powłok. Polisiloksany posiadają szereg pożądanych właściwości wymaganych w nowoczesnych technologiach, w tym dobrą odporność na ciepło i promieniowanie UV, przezroczystość, wysoką izolację elektryczną, elastyczność i rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Niestety, liniowe, funkcjonalne polidimetylosiloksany nie tworzą trwałych folii. W celu otrzymania funkcjonalizowanych siloksanów o dobrze określonej strukturze jako prekursorów cienkich warstw, należy opracować nowe metody syntezy prowadzące do ich sieciowania.

Do takich z pewnością należy kontrolowana synteza polimerów i kopolimerów krzemoorganicznych z wykorzystaniem reakcji przenoszenia wodorku (ang. hydride transfer process, HTP) w siloksanach z grupą funkcyjną Si-H odkryta niedawno w CBMiM PAN.^{20, 21} Przykładem prekursora siloksanowego z przeznaczeniem do wytwarzania zaawansowanych powłok jest reakcja HTP 1,3,5,7-tetrametylocyklotetrasiloksanu (D_4^{H}). Przebiega ona nietypowo i postępuje z wytworzeniem rozgałęzień, którym towarzyszy rozległa cyklizacja prowadząca do struktury polimeru siloksanowego funkcjonalizowanego grupami Si-H, a finalnie do usieciowanego i nierozpuszczalnego polimeru SiOC:H.¹³⁸ Okazuje się, że D₄^H można łatwo zastąpić dostępnym komercyjnie niedrogim liniowym polimetylohydrosiloksanem (PHMS) o ogólnej budowie [-HCH₃Si-O-], który w obecności katalizatora boranowego B(C₆F₅)₃ w procesie HTPs ulega samoreorganizacji, tworząc silnie rozgałęziony polimer siloksanowy z grupami Si-H i/lub ostatecznie usieciowany polimer siloksanowy. 20 Zauważmy, że PHMS stosowany jest w chemii organicznej jako łagodny i stabilny środek redukujący, łatwo przenoszący wodorki do centrów metalicznych i szeregu innych redukowalnych grup funkcyjnych. Dalsze badania wykazały, że podobna reakcja restrukturyzacji zachodzi z udziałem wielu kopolimerów siloksanowych zawierających fragmenty HMeSiO. Obie reakcje HTPs z udziałem monomeru D₄^H i PHMS można zastosować do wytwarzania różnorodnych funkcjonalnych polisiloksanowych materiałów warstwowych. Kolejnym etapem przetwarzania usieciowanych materiałów polisiloksanowych otrzymanych w procesach HTPs jest utwardzanie termiczne prekursorów, które zachodzi poprzez tworzenie wiązań poprzecznych w dalszej reakcji przeniesienia wodorku katalizowanej przez B(C₆F₅)₃ obecnym w matrycy. Sieciowanie może nastąpić również w wyniku hydrolizy z kondensacją grup Si-H katalizowanej również przez boran w procesie prowadzonym termicznie.

Innym sposobem sieciowania i utwardzania wodorosilanów jest użycie rodników wodorowych. Wiadomo, choćby z dotychczasowych części pracy, że ze związków metylowodoroalkoksysilanowych/ metylowodorosiloksanowych można otrzymać metodą CVD funkcjonalne polimerowe filmy siloksanowe o różnym stopniu usieciowania. Podobnie można oczekiwać, że atak rodnika wodorowego na cząsteczkę polimeru zawierającego grupę Si-H może doprowadzić do selektywnego oderwania wodoru z jego struktury. np. H[•] + -HMeSi-

O-SiMeH- → -MeSi[•]-O-SiMeH- + H₂, co prowadzi do sieciowania polimeru. Dodatkowo istnieje możliwość temperaturowego utwardzania w zdalnej plazmie wodorowej (RHP-CVD). Chemiczne osadzanie z fazy gazowej w RHP-CVD wydaje się być analogiczne do reakcji przeniesienia wodorku w HTP w aspekcie użycia tego samego prekursora, tj. cyklicznego D₄^H lub liniowego PHMS i produktu, przy czym proces będzie inicjowany atomami wodoru.

Bazując na wcześniejszych badaniach prowadzonych w CBMiM PAN z liniowymi monomerami wodorosilanowymi^{7, 100} oczekiwaliśmy, że zastosowanie cyklicznych prekursorów siloksanowych również pozwoli na otrzymanie warstw SiOC:H w pewnym stopniu podobnych do materiałów HTPs. Obie metody, HTP i RHP-CVD, choć różnią się mechanizmem, wykorzystują wodór jako kluczowy czynnik reakcji. Przypomnijmy, że proces plazmowy RHP-CVD różni się od plazmy bezpośredniej tym, że reakcje polimeryzacji zachodzą poza obszarem plazmy mikrofalowej, gdzie obecne są jedynie niskoenergetyczne długożyjące rodniki H. Atomy wodoru atakują jedynie jednostki wodorosilanowe Si-H w prekursorze. Aktywowane cząsteczki prekursora służą jako fragmenty reaktywne lub miejsca reaktywne w procesach polimeryzacji, rozgałęziania i sieciowania. Zdalny proces CVD prowadzi do wysokiej jednorodności struktury chemicznej i morfologii wytwarzanego depozytu. Głównym czynnikiem kontrolującym reakcje osadzania, oprócz parametrów fizycznych plazmy, jest temperatura podłoża T_S, na którym zachodzi osadzanie i wzrost warstwy. Temperatura wpływa na właściwości depozytu, którego charakter w procesie CVD może zmienić się ze struktury polimerowej, polimerowej silnie usieciowanej na ceramiczną.

Reakcje CVD i HTP z użyciem siloksanów wskazują na nowe możliwości syntez polimerów silikonowych ważnych przy wytwarzaniu nowych materiałów. Warstwy z cyklicznych wodorosiloksanów mogą szczególnie nadawać się do otrzymywania dielektryków o niskiej stałej dielektrycznej (współczynniku k), nieodzownych w produkcji współczesnych układów elektronicznych.

4.3.2 Otrzymywanie warstw CVD z D4^H

W tym rozdziale pracy do wytworzenia warstw krzemotlenowęglowych SiOC:H użyto komercyjnie dostępnego prekursora cyklicznego 1,3,5,7-tetrametylocyklotetrasiloksanu ((HMeSiO)₄, D₄^H) (Thermoscientific, 99%), tego samego jak w reakcji HTP, za którego liniowy analog można uważać 1,1,3,3–tetrametylodisiloksan (TMDSO) o strukturze liniowej. D₄^H (Schemat 3.1) posiada jednostki strukturalne Si–O, Si–CH₃, które są źródłem atomów wytwarzanej warstwy oraz reaktywne jednostki hydrosililowe Si–H. Ich obecność, jak wykazano w poprzednich pracach naszego zespołu⁷⁶, jest konieczna do inicjowania selektywnego procesu CVD z udziałem zdalnej plazmy wodorowej.

Monomer D₄^H łatwo dozować w postaci par za pomocą regulatora przepływu masy MFC (*ang.* Mass Flow Controller). Pomimo wysokiej temperatury wrzenia związku (b.p.=135°C, ciepło parowania ΔH_{vap}: 177.9 kJ/mol (42.5 kcal/mol) nie jest wymagane termostatowanie linii dostarczającej monomer do reaktora CVD. Zależność nastaw przepływu na kontrolerze MFC w jednostkach sccm (ang. *Standard Cubic Centimeters per Minute*) i mierzoną szybkością ubytku masy monomeru F(g·min⁻¹) z ampuły zasilającej jest liniowa. Zależność pomiędzy ilością monomeru dostarczanego do układu poprzez regulator MFC mierzoną w jednostkach sccm (ang. *Standard Cubic Centimeters per Minute*) a szybkością ubytku jego masy z ampuły F(g·min⁻¹) jest liniowa. Rys. 4.3.1 przedstawia zależność rzeczywistego ubytku masy D4^H w g·min⁻¹ względem ustawień przepływu na regulatorze przepływy masy MFC w sccm (F_{MFC}(sccm)).





Podstawowymi parametrami charakteryzującymi reaktywności związków krzemoorganicznych i ich możliwość tworzenia warstw w plazmochemicznym procesie CVD jest wydajność masowa (k_m) i wydajność grubościowa (k_d) zdefiniowane następującymi równaniami:

$$k_m = \frac{r_m}{F}$$
, $k_d = \frac{r_d}{F}$

gdzie: r_m oznacza wagową szybkość wzrostu warstwy na jednostkę powierzchni w (mg·cm⁻²·min⁻¹), r_d – grubościową szybkość wzrostu warstwy w (nm·min⁻¹), a F – wagową szybkość przepływu prekursora zasilającego reaktor w (g·min⁻¹). W sensie fizycznym wielkość k_d oznacza przyrost grubości warstwy uzyskany z jednostki masy monomeru zasilającego reaktor. Natomiast k_m określa stopień konwersji jednostki masy monomeru na produkt warstwowy liczony na jednostkę powierzchni. Parametr k zależny od budowy cząsteczkowej silanu. ^{65, 139} i na jego podstawie określono optymalne warunki mocy, przepływu wodoru F(H₂) i ciśnienia w procesach CVD.

Z mierzonej zależności grubościowej szybkość nanoszenia warstwy r_d w funkcji mocy użytej do generowania plazmy mikrofalowej ustalono, że szybkość depozycji przyjmuje maksymalną wartość w zakresie mocy 70–100 W. Grubościowa szybkość wzrostu r_d nie zależy od ciśnienia panującego w reaktorze CVD w zakresie ciśnień 250 – 400 Pa, zależy natomiast od przepływu monomeru, osiągając maksymalną wartość przy ustawieniu kontrolera MFC na przepływ F_{MFC}(D₄^H)=5 sccm (Rys. 4.3.2).



Rys. 4.3.2. Zależność szybkości wzrostu warstwy r_d od szybkości przepływu monomeru D_4^H dla temperatury podłoża T_S=30 °C w funkcji ustawień F_{FMC} kontrolera przepływu masy monomeru. Szybkość przepływu wodoru F(H₂)=100 sccm, moc generatora mikrofal P=70 W.

Warunki panujące w reaktorze podczas procesu CVD są stabilne w czasie do 2.5 godz. Rys. 4.3.3 przedstawia przyrost grubości warstwy w funkcji czasu dla temperatury podłoża T_S=30 °C, przy przepływie monomeru $F(D_4^H)=5$ sccm, wodoru $F(H_2)=100$ sccm i mocy mikrofal P=70 W. Jest on liniowy. charakterystyka ta jest bardzo istotna przy planowaniu procesów depozycji, ponieważ pozwala określić czas depozycji dla zadanej grubości warstwy. Z zależności tej można również oszacować szybkości wzrostu warstwy r_d w funkcji czasu.



Rys. 4.3.3. Zależność czasowa wzrostu grubość warstwy d z D_4^H wyznaczona dla T_s =30 °C przy ustawieniach przepływu F(D_4^H)=5 sccm i F(H_2)=100 sccm oraz mocy mikrofal P=70 W.

4.3.3 Wpływ temperatury podłoża na kinetykę depozycji

Szybkość wzrostu warstwy r_d i wydajność procesu CVD dla prekursora D_4^H , podobnie jak dla poprzednio badanych związków w rozdz. 4.1 i 4.2, są zależne od temperatury podłoża (Rys. 4.3.4a). Wraz ze wzrostem temperatury podłoża T_S szybkość depozycji maleje od wartości maksymalnej około r_d=16.3 nm·min⁻¹ dla pokojowej temperatury podłoża i powyżej 200 °C ustala się na poziomie 2.1 nm·min⁻¹ dla T_S=350 °C. Rys. 4.3.4b przedstawia aktywacyjną zależność szybkości wzrostu w funkcji odwrotności temperatury.



Rys. 4.3.4. (a) Grubościowa szybkość wzrostu warstwy r_d z prekursora D_4^H w funkcji temperatury podłoża. (b) Wykres Arrheniusa szybkości wzrostu warstwy r_d . Warunki procesu: $F(D_4^H)=5$ sccm; $F(H_2)=100$ sccm, P=70 W.

Na wykresie Arrheniusa można wyróżnić, tak jak w przypadku trzech poprzednio omawianych prekursorów, dwie liniowe zależności związane z dwoma etapami wzrostu warstwy w zakresie do 180-190 °C i powyżej 200 °C, którym odpowiadają warstwy z różnym stopniem uwodornienia i usieciowania - polimeropodobne oraz ceramicznopodobne (*vide* badania IR). Obliczone ujemne energie aktywacji, wynoszące odpowiednio $E_{app.}$ =-0 kJ·mol⁻¹ i $E_{app.}$ =-11.5 kJ·mol⁻¹ wskazują, że proces CVD jest kontrolowany głównie poprzez adsorpcję prekursorów warstwotwórczych z fazy gazowej na powierzchni wzrostu. Pozorną energię aktywacji wynikającą z równania Arrheniusa, $E_{app.}$, można opisać równaniem:

$$E_{app.} = E_a + \Delta H_{ad}$$

gdzie E_a oznacza energię aktywacji reakcji warstwotwórczej, a ΔH_{ad} jest pozornym ciepłem adsorpcji prekursorów warstwy na powierzchni wzrostu, która ma wartość ujemną. Obliczona z wykresu ujemna wartość E_{app.} wynika z faktu, że wartość absolutna ΔH_{ad} jest większa od wartości E_a.

4.3.4 Budowa chemiczna warstw CVD wytwarzanych z D₄^H

Strukturę chemiczną warstw CVD z D4^H, które osadzano na płytkach krzemowych badano za pomocą transmisyjnej spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR) i spektroskopii fotoelektronowej w zakresie promieniowania X (XPS).

4.3.4.1 Analiza struktury warstw metodą FTIR

Rys. 4.3.5a i b przedstawiają transmisyjne widma FTIR warstw z D4^H otrzymanych przy różnych temperaturach podłoża. Przypisanie pasm IR poszczególnym ugrupowaniom przedstawiono w

Tabeli 4.3.1. Z zestawienia widm wynika, że temperatura podłoża wywiera silny wpływ na budowę chemiczną warstw, podobnie jak dla warstw CVD otrzymywanych z innych monomerów. ^{48, 76} Warstwy te są amorficznymi uwodornionymi strukturami krzemu, tlenu i węgla, które wraz ze wzrostem temperatury przyjmują budowę tlenowęglika krzemu SiOC o charakterze ceramicznym.



Rys. 4.3.5. Transmisyjne widma FTIR warstw o grubościach 380–600 nm, otrzymanych z tetrametylocyklosiloksanu przy różnych temperaturach podłoża T_s w zakresie 30–350 °C.

Przypisanie drgań*	Położenie pasma (cm ⁻¹)						
	D4 ^H (prekursor)	CVD-30°C T _s =30 °C	CVD-175°C T _s =175 °C	CVD-250°C T _s =250 °C	CVD-350°C T _s =350 °C	PHMS (polimer)	
v _{as} (CH ₃)	2967	2967	2974	-	-	2966	
vs(CH ₃)	2907	2907	2916	-	- 2900		
v _{as} (Si–H)	2168	2240	-	-	-	2167	
δ _{as} (CH ₃) w Si-(CH ₃)	1411	1411	1413	-	-	1407	
δ(Si–CH ₂ –)	-	1361	1364	-			
δ₅(CH₃) w Si-(CH₃)	1262	1274	1276	1277	1277	1261	
v _{as} (Si–O–Si)	1096	1125sh	1114sh	1122sh	1155sh	1099	
vas(Si–O–Si)	1060sh	1062sh	-	-	-	1056	
vs(Si–O–Si)	-	1025	1030	1042	1042	1006	
δ(Si–H)	918sh	-	-	-	-	925	
–O–SiHCH₃	890	890	-	-	-	893	
ρ(CH₃) CH w Si–(CH₃)	843	840sh	832 sh	831 sh	-	839	
Si–C (węglikowe)				800	801	-	
	808						
vs(Si–C) w Si–(CH3)	769	780	780	-	-	768	

Tabela 4.3.1.	Pasma	drgań	obserwowane	w	widmie	IR	monomeru	$D_4{}^H$	oraz	w	widmach
Wa	arstw CV	/D i PHI	MS.								

* oznaczenia drgań: v – rozciągające; δ – zginające; ρ – wahadłowe (kołyszące); as - asymetryczne; s – symetryczne; sh – grzbiet pasma.

Warunki prowadzenia procesu opisane w części eksperymentalnej zostały tak dobrane, aby przy depozycji na nieogrzewanym podłożu w warstwie nie były obserwowane produkty zawierające reaktywne ugrupowanie sililowe Si–H przy 2168 cm⁻¹ i 918 cm⁻¹, które są obecne w cząsteczce monomeru. Gwałtowny zanik wiązań Si–H dowodzi wydajnej reakcji ugrupowania Si–H z atomowym wodorem prowadzącej do wytworzenia się produktów warstwotwórczych. Następuje również całkowita reorganizacja chemiczna ugrupowania O–SiH(CH₃), ujawniająca się zmianą położenia pasma drgań δ_{as} (CH₃) z 1262 cm⁻¹ do 1274 cm⁻¹ i zanikiem złożonego pasma z maksimum przy 890 cm⁻¹. Wzrost temperatury podłoża powoduje stopniowy zanik pasm absorpcji pochodzących od drgań rozciągających C–H (2967–2907 cm⁻¹) i grup metylosililowych Si–Me_x (1274 cm⁻¹) oraz wykształcanie się szerokich pasm z maksimami w przedziale 1200–900 cm⁻¹ i 900–700 cm⁻¹, które są charakterystyczne dla

ugrupowań siloksanowych Si–O i karbosilanowych Si–CH_x–Si oraz w najwyższej temperaturze nawet nieorganicznych wiązań węglikowych (węglika krzemu) Si–C.^{7, 140-144}

Już dla warstwy T_S=30°C, w stosunku do prekursora (Rys. 4.3.5) widać istotne zmiany położenia i kształtu pasm zachodzące w przedziale 1300–680cm⁻¹, które wynikają z możliwości nakładania się sygnałów pochodzących od nowo utworzonych ugrupowań. Jak widać po ilości punktów przegięcia szerokie pasmo absorpcji w zakresie 1200–900 cm⁻¹ składa się z trzech pasm z maksimami przy 1114, 1062 i 1025 cm⁻¹ odpowiadających odpowiednio wiązaniom cyklicznym i liniowym Si–O–Si (lub Si–O–C) oraz ugrupowaniu Si–CH₂–Si. W paśmie 950–680 cm⁻¹, w widmach warstw otrzymanych przy T_s=30°C, występują trzy pasma składowe: 890 cm⁻¹, 843 cm⁻¹ i 780 cm⁻¹, pochodzące odpowiednio od ugrupowań Si–Me_x oraz karbosilanowych Si–CH₂–Si.

Obecność inicjowanych temperaturą procesów sieciowania podczas depozycji warstw CVD z D4^H można wykazać i scharakteryzować za pomocą pomiarów transmitancji w podczerwieni, analogicznie do opisu amorficznej sieci krzemionki SiO₂, w której istnieją kolektywne drgania atomów – fonony podłużne (LO) lub poprzeczne (TO) w stosunku do propagacji fali (Rys. 3.3). Usieciowane warstwy ceramiczne powinny różnić się spektralnie od warstw o charakterze polimerowym. Rys. 4.3.6 przedstawia widma IR warstw wytworzonych w temperaturze 50°C (D4^H-CVD-50°C), 125°C (D4^H-CVD-125°C) i 350°C (D4^H-CVD-350°C), które wykonano pod dwoma kątami padania wiązki analizującej θ =0° i 70° w stosunku do normalnej. Już widmo próbki T_S=50° w zakresie 1200-900 cm⁻¹ dla θ =70° znacznie różni się od widma wykonanego dla θ =0° wykształconym maksimum przy 1135 cm⁻¹, które w normalnym widmie ma charakter rozległego grzbietu. W miarę wzrostu temperatury pasmo to zwiększa swoją intensywność przesuwając się nieznacznie w kierunku wyższej energii. Okazuje się jednak, że dla T_S=350°C obserwujemy w widmie dwa pasma – to wykształcone w T_S=125°C przy 1150 cm⁻ ¹ i nowe z maksimum przy 1195 cm⁻¹. Modyfikacji ulega również pasmo 800 cm⁻¹ poprzez pojawienie się grzbietu po stronie wyższej energii przy 828 cm⁻¹. Zatem pasma powiązanie z drganiami Si–O–Si, Si–C oraz Si–O–C wyraźnie zależą od nachylenia próbki. Interpretację tych zmian należy wiązać z drganiami utworzonej sieci krzemionki /tlenowęglika krzemu.



Rys. 4.3.6. Transmisyjne widma FTIR warstw CVD-50°C, CVD-125C° i CVD-350°C o grubościach ~200 nm dla dwóch kątów nachylenia próbki w stosunku do wiązki analizującej: a-linia przerywana, θ =0° i b-linia ciągła, θ =70°. Pasmo 1195 cm⁻¹ można przypisać drganiom LO, a pasmo 1033 cm⁻¹ drganiom TO amorficznej sieci.

Charakter zmian widm IR w funkcji temperatury T_s był dalej szczegółowo analizowany za pomocą rozkładu spektralnego na gaussowskie pasma składowe (Rys. 4.3.7). Koperta w zakresie 1250-900 cm⁻¹ składa się z trzech pasm: przy ok. 1021, 1041 i 1113 cm⁻¹ dla widm rejestrowanych przy nachyleniu normalnym (θ =0°) oraz przy ok. 1021, 1098, 1153 cm⁻¹ w przypadku pomiarów pod katem θ =70°, dla wszystkich temperatur nakładania T_s. Nowe pasmo 1197 cm⁻¹ pojawiło się dla T_s=350°C przy kącie nachylenia θ =70°. Dla czystej krzemionki SiO₂ pasmo LO ma położenie przy 1240 cm⁻¹ (Rys. 3.3).



Rys. 4.3.7. Fragment widm IR warstw CVD z D_4^H z rozkładem na pasma składowe wykonanych w temp. podłoża T_S=50° (a), 125° (b) i 350°C (c) przy różnych kątach nachylenia próbki θ 0° i 70°.

Badano również depozyt CVD produktów lotnych wyłapywanych w wymrażalniku w temperaturze ciekłego azotu (D_4^H -Freezer), które nie osadziły się w postaci warstwy podczas depozycji. Porównanie tego materiału proszkowego z próbkami osadzanymi w reaktorze CVD w temperaturze 30 °C (D_4^H -CVD-30°) (Rys. 4.3.8) wskazuje na jego inną strukturę chemiczną. Jest ona podobna, jak można stwierdzić na podstawie analizy widm IR, do struktury monomeru.



Rys. 4.3.8. Widma FTIR-ATR depozytów z reaktora CVD (a) i z wymrażalnika umieszczonego poza reaktorem (b).

4.3.4.2 Analiza składu chemicznego metodą spektroskopii XPS

W widmach fotoelektronowych promieniowania rentgenowskiego XPS wykonanych w wąskim skanie energetycznym (widma przeglądowe, nie prezentowane tutaj) zarejestrowane dla warstw z D_4^H dla temperatur podłoża T_S z zakresu 30-350 °C widoczne są charakterystyczne dla depozytów krzemotlenowęglowych pasma fotoelektronowe odpowiadające atomom krzemu Si 2p i Si 2s, węgla C 1s i tlenu O 1s. Powierzchnie pod tymi pasmami posłużyły do obliczenia składu atomowego otrzymanych warstw.

Wysokorozdzielcze skany XPS (tzw. skany szczegółowe) dostarczają informacji o otoczeniu chemicznym danego pierwiastka w wyniku nieznacznych różnic energii wiązania (1– 10 eV). Przykładowy rozdział poszczególnych pasm fotoelektronowych na pasma składowe dla warstw otrzymanych z D_4^H przy temperaturach podłoża T_S=30, 75, 125 i 350°C pokazany został na Rys. 4.3.9



Rys. 4.3.9. Widma fotoelektronowe Si 2p i C 1s warstw otrzymanych z tetrametylocyklotetrasiloksanu przy temperaturach podłoża T_s =30, 75, 125 i 350°C wraz z rozkładem na gaussowskie pasma składowe.

Zidentyfikowane na podstawie danych literaturowych¹⁴⁵ poszczególne pasma składowe XPS badanych warstw z D_4^H są zamieszczone w Tabeli 4.3.2.

Poziom elektronów	llość pasm składowych	Energia wiązania (eV)	Szerokość połówkowa (eV)	Przypisana struktura
Si(2p)	4	101.3	1.1	Si-C
		102.7	1.1	Si-O ₂ -
		103.5	1.2	Si-O₃-
		103.8		Si-O ₄ -
C(1s)	2	284.5	1.2	CH _x , C-C
		285.4	1.2	C-O-Si
O(1s)	1	532.4	1.2-1.4	O-Si

Tabela 4.3.2. Składowe pasma fotoelektronowe zidentyfikowane w widmach XPS warstw CVD otrzymanych z D_4^{H} .

Z danych w Tabeli widać, że w paśmie krzemu Si 2p obecne są składowe pochodzące od wiązań nieorganicznych Si-C (101,3 eV) oraz wiązań Si-O (102.7, 103.5, 103.8 eV). Natomiast pasmo fotoelektronowe C 1s zawiera pasma składowe przypisane ugrupowaniom CH_x lub C-C (284.5 \pm 0.2 eV) i C-Si-O (285.4 \pm 0.2 eV).

Wraz ze wzrostem temperatury podłoża położenie maksimum Si 2p przesuwa się z początkowej pozycji 102.7 eV do 103.5 eV dla warstwy otrzymanej w 350°C. Towarzyszy temu zanik wiązań Si-(O₂)- i tworzenie się najpierw, dla pośrednich temperatur T₅, ugrupowań Si-(O₃)- typu T, a następnie struktur Si-(O₄)- (typu Q) dla T₅>200. Nie obserwuje się pasma składowego przypisanego strukturom węglikowym Si-C. W przypadku pasma C 1s, które dla warstwy CVD-30°C pochodzi od wiązań organicznych CH_x/C-C, wraz ze wzrostem temperatury obserwujemy zmianę jego szerokości połówkowej wywołanej pojawieniem się nowego pasma składowego związanego ze strukturą C-O-Si. Należy zwrócić uwagę na nieobecność /małą intensywność pasma fotoelektronowego od wiązań Si–H, co dowodzi, że jednostki te są bardzo reaktywne z atomowym wodorem a nieliczne z nich, jeśli dotrą do warstwy, zostają wbudowywane z abstrakcją wodoru. Warto zauważyć, że zaobserwowany na podstawie analizy XPS główny kierunek zmian strukturalnych jest zgodny z opisanymi w rozdziale 4.3.2 rezultatami spektroskopii FTIR.

4.3.4.3 Skład elementarny powierzchni warstw

Skład elementarny strefy powierzchniowej warstw wyznaczono z całkowitej powierzchni pasm fotoelektronowych Si 2p, C 1s i O 1s. Na Rys. 4.3.10 przedstawione są zależności temperaturowe względnego udziału atomowego poszczególnych pierwiastków w strefie powierzchniowej warstw otrzymanych z D_4^H w zakresie T_s=30-350°C.



Rys. 4.3.10. Zależności temperaturowe udziału względnego poszczególnych atomów Si 2p, C 1s i O 1s w strefie powierzchniowej warstw otrzymanych z tetrametylocyklotetrasiloksanu w zakresie T_S=30-350°C wyznaczone w pomiarach XPS.

Jak widać z przebiegu zależności zmian w składzie elementarnym strefy powierzchniowej ze wzrostem temperatury podłoża rośnie udział tlenu i spada udział węgla, a ilość krzemu pozostaje na podobnym poziome. Interesujące, że zauważalne zmiany składu pierwiastkowego zachodzą dla temperatury podłoża powyżej 150°C. Znacząca wartości O/Si~1.8 osiągana dla wysokich temperatur podłoża T_s~350°C dowodzi, iż dla T_s>200°C następuje eliminacja grup organicznych w zachodzącym procesie depozycji z jednoczesnym formowaniem się głównie wiązań Si–O.

4.3.4.4 Objętościowy skład elementarny warstw

Objętościowy skład elementarny otrzymanych warstw był analizowany za pomocą widm spektroskopii elektronowej w zakresie rentgenowskim (EDX) .Na Rys. 4.3.11 pokazane jest typowe dla badanych warstw widmo EDX, które zostało zarejestrowane dla warstwy otrzymanej w temperaturze podłoża T_S=30°C. W widmie EDX występują pasma elektronowe przy energiach 0.277, 0.525 i 1.739 keV, charakterystyczne odpowiednio dla atomów węgla C, tlenu O i krzemu Si.



Rys. 4.3.11. Przykładowe widmo EDX zarejestrowane dla warstwy D_4^{H} -CVD otrzymanej w temperaturze podłoża T_S=30°C.

Z danych literaturowych dla różnych prekursorów krzemowęglowych, krzemoazotowęglowych, krzemotlenoazotowęglowych wynika, że stężenia atomowe poszczególnych pierwiastków w objętości warstwy są prawie stałe, z wyjątkiem obszaru przylegającego do podłoża i strefy powierzchniowej. Dowodzi to dużej jednorodności chemicznej warstwy wynikającej ze zdefiniowanego mechanizmu inicjacji produktów warstwotwórczych. Rys. 4.3.12 przedstawia procentowy skład atomowy warstwy w zależności od temperatury podłoża T_s, który określony został metodą spektroskopii elektronowej w zakresie rentgenowskim EDX.

Wykres przedstawia zmiany względnego udziału procentowego trzech pierwiastków: tlenu (O), krzemu (Si) i węgla (C) w zależności od temperatury podłoża, w zakresie od temperatury pokojowej 30°C do 350°C. Z analizy wynika, że wraz ze wzrostem temperatury podłoża udział tlenu w warstwach D₄^H-CVD systematycznie rośnie, osiągając swoje maksimum bliskie 60% w przedziale temperatur od 200 do 250°C. Z kolei krzem wykazuje najwyższy udział procentowy 35-40 % w warstwach osadzonych przy temperaturze podłoża do 100°C. W zakresie temperatur od 100 do 250°C udział krzemu wyraźnie spada, jednak po osiągnięciu temperatury 300°C ponownie rośnie i stabilizuje się na poziomie 35%, utrzymując ten poziom aż do 350°C. Udział procentowy wegla jest stabilny w zakresie temperatur od 50°C do około 175°C, utrzymując się na poziomie około 30%. Po przekroczeniu temperatury 200°C udział węgla wyraźnie spada, obniżając się poniżej 20%. Wzrost temperatury podłoża sprzyja wzrostowi udziału tlenu w warstwach D4^H-CVD, co może sugerować zwiększoną obecność tlenków w wyższych temperaturach. Krzem, choć początkowo dominujący w niższych temperaturach, wykazuje skomplikowaną dynamikę, z wyraźnym spadkiem udziału w średnich temperaturach, a następnie jego wzrostem przy wyższych temperaturach. Wegiel natomiast zachowuje stosunkowo stabilny udział procentowy w średnim zakresie temperatur, lecz jego zawartość znacząco maleje przy wyższych temperaturach.



Rys. 4.3.12. Udział procentowy poszczególnych pierwiastków w objętości warstw D_4^{H} -CVD w funkcji temperatury podłoża T_s uzyskany na podstawie pomiarów EDX.

4.3.4.5 Badania NMR

Do pomiarów NMR użyto próbek po dwugodzinnej depozycji zebranych z 2 różnych miejsc w układzie: (a) osadzanych w reaktorze CVD na stoliku na płytkach krzemowych w temperaturze 30 °C, w miejscu otrzymywania wszystkich warstw (D_4^{H} -CVD-30°) i (b) poza reaktorem, które były wyłapywane w wymrażalniku w temperaturze ciekłego azotu (D_4^{H} -Freezer). Próbki były zeskrobywane i badane metodami NMR ciała stałego. Widma próbek ciała stałego ¹³C i ²⁹Si NMR były wykonane metodą CP/ MAS, natomiast niemożliwa była analiza NMR w cieczy, ponieważ próbki w CDCl₃ były tylko częściowo rozpuszczalne miały formę żelu.

Rys. 4.3.13 przedstawia porównawczo widma ¹³C i ²⁹Si NMR próbek otrzymanych sposobem a) i b). Monomer D_4^H w CDCl₃ posiada piki rezonansu ¹H przy 4.76 (t) i 0.255 ppm (triplet dubletów); ¹³C przy 0.74, 0.5 i 0.24 ppm (triplet dubletów); ²⁸Si przy 9.35 (s o niskiej int.) i -32.3 ppm (t). Linie rezonansowe próbki D_4^H -Freezer są wąskie. Z kolei rezonanse D_4^H -CVD-30° są szerokie. Obydwie próbki posiadają dwa rezonanse ¹³C przy 1.6/1.3 ppm od węgla -CH₃, którego otoczenie jest podobne do struktury monomeru i nową linię -3.4/-2.6 ppm. Ilość i położenia linii rezonansowych jąder ²⁹Si dla obydwu próbek znacząco różnią się, przy czym tylko depozyt D_4^H -Freezer posiada linię ²⁹Si o przesunięciu δ =-35 ppm bardzo zbliżonym do monomeru D_4 (32.3 ppm). Drugą linią jest słaby rezonans przy -65.7 przypisany strukturze T (CH₃SiO₃).

Widmo ²⁹Si NMR warstwy D_4^{H} -CVD-30° jest złożone i posiada szereg szerokich sygnałów rezonansowych przy 6.5, -11.5, -20.5, -43, -55, -64, -83 i -99 ppm. Sygnały te są związane z obecnością struktur siloksanowych M, D, T i Q, których przypisanie zaproponowano na Rys. 4.3.13¹⁴⁶. Warto zauważyć obecność linii rezonansowych położonych powyżej -65 ppm związanych z ugrupowaniami typu "Q" (SiO₄).



Rys. 4.3.13. Widma ²⁹Si CP/MAS NMR (a) i ¹³C CP/MAS NMR (b) depozytu D_4^{H} -CVD osadzanego w 30°C w reaktorze CVD (a, linia ciągła) i depozytu D_4^{H} -Freezer osadzanego w wymrażalniku poza reaktorem CVD (b, linia niebieska, przerywana); czarna kreska na osi δ - pozycje sygnałów NMR monomeru D_4^{H} w CDCl₃.

4.3.5 Badania termograwimetryczne TGA

Termoliza warstw CVD otrzymywanych z prekursora krzemoorganicznego D_4^H na nieogrzewanym podłożu prowadzi do wytworzenia produktu ceramicznego jakim jest tlenowęglik krzemu SiOC, ale następuje to dopiero w wysokich temperaturach. W celu uzyskania danych porównawczych badano 4 rodzaje materiałów polimerowych: depozyt warstwowy D_4^H -CVD-30°C wytworzony z D_4^H na nieogrzewanym podłożu, depozyt CVD z D_4^H produktów fazy gazowej, które były ewakuowane z objętości reaktora i gromadzone w wymrażalniku (Rys. 4.3.14), polimer PHMS oraz cienka warstwa tego polimeru poddana działaniu atomowego wodoru w zdalnej plazmie PHMS-HRP (Rys. 4.3.15).



Rys. 4.3.14. Wykres termolizy depozytu warstwowego D₄^H-CVD-30°C wytworzonego na nieogrzewanym podłożu (a) oraz depozytu CVD wymrożonego z fazy gazowej (b).



Rys. 4.3.15. Termoliza PHMS (a) i cienkiej warstwy PHMS-HRP (b). Linie przerywane są pochodnymi krzywych TGA.

Analiza TGA w strumieniu azotu dwóch rodzajów depozytów CVD z Rys. 4.3.14, tj. wytworzonego w reaktorze i produktów akumulowanych z fazy gazowej poza reaktorem, badana w przedziale temperatur 25-1000 °C jest procesem ciągłym, prowadzącym do niewielkich zmian w ubytku masy. Do temperatury 600 °C ubywa zaledwie 1% masy w strukturze materiału, a do 1000 °C 6.7%. Produkty tworzone w fazie gazowej i ewakuowane z przestrzeni reaktora są mniej odporne termicznie i zasadniczy ubytek masy w ilości 21% zachodzi do temperatury 400 °C. W temperaturze 1000°C obserwujemy ubytek w ilości 29.5%. Zachowanie to jest analogiczne do pirolizy PHMS, ale z 60% ubytkiem masy (Rys. 4.3.15). Dla PHMS poddanego reakcji z atomowym wodorem największy ubytek masy notuje się w temperaturach powyżej 500 °C, do pozostałości w ilości zaledwie ~13 % masy wyjściowej. Tak duży ubytek może wynikać ze zmniejszenia jego masy cząsteczkowej w wyniku reakcji z wodorem.

Przebieg krzywej termograwimetrycznej dla PHMS jest typowy dla polimerów krzemotlenowęglowych, które w zakresie niskich temperatur <400 °C ulegają przemianom z

odejściem grup organicznych. W przypadku warstw CVD obserwuje się jedynie przejścia związane z wysokotemperaturową konwersją organiczno–ceramiczną. Głównym produktem CVD po pirolizie w temperaturze 1000 °C jest krzemionka jak również pewna ilość tlenowęglika krzemu ze śladami amorficznego węgla.¹³⁷

4.3.6 Elementarne reakcje chemiczne zachodzące w procesie RHP-CVD z udziałem prekursora D_4^H

W oparciu o prezentowane w niniejszej rozprawie rezultaty badań struktury chemicznej warstw CVD a–SiCO:H, dane literaturowe opisujące reakcje metylosilanów z atomowym wodorem^{147, 148} oraz termochemiczne procesy zachodzące podczas niskociśnieniowej pirolizy polimetylokarbosilanów^{101, 102, 149} opracowano hipotetyczne reakcje elementarne biorące udział w tworzeniu warstw krzemotlenowęglowych z tetrametylocyklotetrasilanu. Całkowity proces wzrostu warstwy można podzielić na trzy etapy: aktywacji, wzrostu i sieciowania

a) – Etap aktywacji

W produktach warstwy osadzanych w reaktorze CVD w temp. 30 °C nie stwierdzono obecności struktur cyklicznych. Cząsteczka D₄^H w obecności rodników wodorowych może ulec reakcji w fazie gazowej prowadzącej do otwarcia pierścienia, w podobny sposób jak ulega fragmentacji cząsteczka TMDSO. ⁷ Powstały liniowy produkt przejściowy posiada na swoich końcach dwa reaktywne centra metylosilanonowe i metylosililenowe (R. 4.3.1)

Produkt ten posiadając jednostki Si-H może dalej ulegać fragmentacji w obecności rodników H[•] tworząc krótsze jednostki silanonowo-disiloksanowo-sililenowe (R. 4.3.2):

$$2\dot{H} + O = \dot{S}i - O - \dot{S}i - O - \dot{S}i = O - \dot{S}i = 2O = \dot{S}i - O - \dot{S}i = 2H_2$$

(R. 4.3.2)

Jednoczesnej fragmentacji może ulec cały cykl:

b) – etap wzrostu i sieciowania

Fragment metylosililenowy może ulegać izomeryzacji do rodnika silenowego (R. 4.3.3):

$$O=Si-O-Si: \longrightarrow O=Si-O-Si=CH_2$$
 (R. 4.3.3)

a część silanonowa łatwo ulega insercji do Si-O lub reakcji z birodnikiem silenowym tworząc struktury rozgałęzione (R. 4.3.4):

Również jednostki wodorosililowe (MeHSiO) z równania R. 4.3.1 mogą ulegać konwersji do rozgałęzionych jednostek MeSiO_{1.5} z uwolnieniem cząsteczki metylosilanu:

Reakcje sieciowania mogą zachodzić według schematu prowadzącego do tworzenia jednostek karbosilanowych Si-CH₂-Si:

$$\begin{array}{cccc} O=\dot{S}i-O-\ddot{S}i=CH_{2}+O=\dot{S}i-O-\dot{S$$

W temperaturze pokojowej tworzą się jednostki typu T z dużym udziałem grup metylowych w strukturze. Ze wzrostem temperatury grupy organiczne, np. -CH₃, ulegają przegrupowaniu i są usuwane ze struktury warstwy.

4.3.7 Badania mikroskopowe morfologii powierzchni warstw

Opisane wcześniej badania skupiały się przede wszystkim na poznaniu budowy warstwy pod względem chemicznym i strukturalnym oraz dotyczyły pomiarów ich właściwości objętościowych. Poznanie budowy morfologicznej powierzchni warstw jest konieczne ze względu na ich potencjalne zastosowania jako międzywarstwy lub warstwy pokryciowe (z możliwością dalszej modyfikacji związkami organicznymi).

a) Mikroskopia SEM

Badania morfologii powierzchni wytwarzanych warstw krzemotlenowęglowych przeprowadzone zostały za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM). Na Rys. 4.3.16 pokazane są typowe dla badanych warstw obrazy SEM powierzchni warstw wytwarzanych z cyklosiloksanu D_4^H dla dwu skrajnych temperatur podłoża 30° i 350°C.



Rys. 4.3.16. Obrazy SEM powierzchni warstw krzemotlenowęglowych wytwarzanych z cyklosiloksanu D_4^H na płytkach z krystalicznego krzemu w dwu skrajnych temperaturach podłoża 30 i 350°C.

Zdjęcia uwidaczniają, że w skali mikrometrycznej powierzchnia warstw jest gładka, bez defektów, o dużej jednorodności morfologicznej niezależnie od temperatury podłoża. Brak na powierzchni warstw charakterystycznych struktur proszkowych wskazuje, że w procesie HRP-CVD propagacja zachodzi głównie na powierzchni wzrostu a nie w fazie gazowej.

b) Mikroskopia AFM

Subtelny wpływ temperatury podłoża na morfologię powierzchni warstw został zaobserwowany w skali nanometrycznej w badaniach wykonanych metodą AFM. Rys. 4.3.17 pokazuje powierzchnię warstw wybranych próbek wykonanych dla T_s 30°, 100° i 350°C. Wyznaczona wielkość średniej kwadratowej R_{rms} z mierzonego profilu wysokościowego określa chropowatości powierzchni. Wartości R_{rms} są przedstawione w funkcji temperatury podłoża na Rys. 4.3.16d.



Rys. 4.3.17. Obrazy AFM warstw CVD osadzanych z cyklosiloksanu D_4^H na podłożu c-Si w temperaturach $T_s=30^\circ$, 100° i 350°C, odpowiednio (a), (b) i (c), oraz wartości chropowatości, jako średniej kwadratowej R_{rms} profilu wysokościowego powierzchni warstw, w funkcji temperatury podłoża (d). Do wyliczenia R_{rms} użyto powierzchni całego zdjęcia AFM.

Z zależności tych widać, że chropowatość powierzchni R_{rms} badanych warstw krzemotlenowęglowych w zakresie do 75°C jest niska poniżej 1 nm. W temp. ok. T_s =100°C gwałtownie rośnie powyżej 2.2 nm, aby następnie ze wzrostem temperatury podłoża do 250°C zmaleć do wartości ok. 1 nm. Dla T_s ≥250°C wielkości średniej kwadratowej chropowatości powierzchni zawierają się w przedziałach bardzo małych wartości 0.7 nm≤ R_{rms} ≤0.5 nm.

Wartości zmian profilu w funkcji temperatury odzwierciedlają się w morfologii powierzchni, która dla temperatury 30°C ma charakter ciągłych pofałdowań z obecnością wyodrębnionych "wzniesień". Ale już w temp. 100°C zaczynają wykształcać się struktury globularne o średnicach 70-100 nm, które dla temperatur Ts>250°C dominują a ich rozmiar ulega redukcji do wielkości 30-50 nm. Obserwowana temperaturowa zależność chropowatości powierzchni warstw jest zjawiskiem złożonym, które może wynikać z aktywowanej termicznie ruchliwości powierzchniowej prekursorów warstwotwórczych tworzących się w fazie gazowej oraz z procesów sieciowania warstwy. Obydwa te czynniki mogą odpowiadać za kształtowanie się dość jednorodnych globul a ich mały rozmiar wywołuje efekt wygładzenia powierzchni. Takie zachowanie można wytłumaczyć tym, że dla wyższych temperatur podłoża Ts powierzchnia wzrostu warstwy jest dość mobilna, co w połączeniu z chemicznymi reakcjami powoduje silne jej sieciowanie prowadzące do tworzenia się materiału o dużej gęstości. Z wykresu wynika, że dla wysokich temperatury podłoża szorstkość powierzchni zbliża się do wartości R_{rms}=0.5 nm, czyli do wartości bliskiej szorstkości natywnego podłoża c–Si (R_{rms}^{Si}=0.3 nm).

Mała chropowatość powierzchni badanych warstw wskazuje na możliwość wytwarzania w inicjowanym atomowym wodorem procesie CVD morfologicznie jednorodnych cienkowarstwowych materiałów krzemotlenowęglowych na podłożach o skomplikowanej topografii powierzchni.

c) Konforemność odwzorowywania podłoża

Ocenę grubościowej jednorodności pokrycia wytwarzanych warstw oraz ruchliwości powierzchniowej prekursorów warstwotwórczych wykonano na podstawie badań konforemności (ang. conformal coating) odwzorowywania podłoży przy pokrywaniu warstwą CVD. Na Rys. 4.3.18 pokazane są obrazy SEM przełomu podłoża z rowkiem trapezowym o wymiarach w skali mikrometrowej pokryte warstwą wytworzoną z D4^H w temperaturze podłoża 350°C. Z obrazów tych wynika, że grubości warstwy na dnie rowka, na ściankach bocznych i na powierzchni są zbliżone, co wskazuje na konforemne odwzorowywanie podłoża. Takie pokrycie powstaje w przypadku obecności prekursorów warstwotwórczych o dużej ruchliwości powierzchniowej i małej reaktywności¹⁰⁵. Obrazy SEM sugerują, że warstwy CVD o charakterze ceramicznym wytwarzane w temperaturach powyżej 300 °C, wyróżniają się bardzo wysoką jednorodnością, trudną do uzyskania innymi metodami plazmowymi¹⁵⁰. Może to wynikać zarówno z użytego prekursora jak i metody HRP-CVD, która ze względu na zdefiniowaną reakcję inicjującą proces plazmochemiczny prowadzi do homogenicznego osadzania również na podłożach o złożonym profilu, tzw. pokrycie konforemne (ang. conformal coating). AR - (ang. aspect ratio) jest współczynnikiem proporcji struktury rowkowej stosunkiem wysokości do szerokości rowka. Konforemność pokrycia mierzy się za pomocą parametru pokrycia uskoku (step caverage), który jest stosunkiem grubości osadzonej warstwy na dnie do jej grubości na grzbiecie uskoku.



Rys. 4.3.18. Obraz SEM przełomu podłoża z rowkiem trapezowym pokrytym warstwą wytworzoną z cyklosiloksanu D_4^{H} -CVD-350°C o grubości ~ 30 nm w T_S=350°C. Konforemność pokrycia dla rowka o wysokim AR=7:1 wynosi 76 % (dla rowka o AR=2.5:1 wynosi 95 %).

Prawie identyczne grubości warstwy na widoczne górze i dnie rowka dowodzą wysokiej zdolności pokrywania. Związane jest to min. z dużą ruchliwością prekursorów na powierzchni wzrostu.

4.3.8 Właściwości fizyczne i fizykochemiczne warstw D₄^H-CVD

Podobnie jak dla poprzednich prekursorów wykonano badania podstawowych właściwości fizycznych, fizykochemicznych, mechanicznych i optycznych wytwarzanych warstw krzemowęglowych w funkcji zmian temperatury osadzania.

a) Gęstość

Pomiary gęstości (p) warstw o różnej grubości, którą można kontrolować czasem depozycji wskazują na ich dużą jednorodność fizyczną i stałą gęstość. Gęstość warstw wyznaczana była z pomiarów masy osadzonej warstwy na szkiełku mikroskopowym o znanej powierzchni i grubości, którą otrzymywano z pomiarów elipsometrycznych. Wyznaczone gęstości dla różnych temperatur podłoża T_s w zakresie 30-350 °C przedstawia Rys. 4.3.19.



Rys. 4.3.19. Zależność gęstości warstw wykonanych z D₄^H w funkcji temperatury osadzania T₅.

Wraz ze wzrostem temperatury depozycji warstw T_s wartość gęstości p nieznacznie wzrasta w zakresie wartości 1.35-1.5. Dopiero od temp. ~200°C obserwowany jest znaczący jej wzrost do p~2.5. Zmiana ta interpretowana jest zwiększającym się stopniem upakowania atomów spowodowanym eliminacją grup organicznych Si-CH₃ absorbujących przy 2974 i 1277 cm⁻¹ (widoczny spadek intensywności tych pasm IR), zachodzącą w wyższych temperaturach podłoża. Wzrost gęstości to efekt opisanych wcześniej zmian zachodzących w budowie chemicznej warstw i procesów sieciowania prowadzący do tworzenia się wiązań Si–O i Si–C i przekształcenia warstwy z materiału polimeropodobnego dla niskich temperatur, do materiału ceramicznopodobnego tworzonego dla wyższych temperatur podłoża z widoczną eliminacją grup Si-CH_x-. Za małą gęstość dla T_s<200 °C (~1.5 g·cm⁻³) odpowiada prawdopodobnie obecność struktur cyklicznych/ wnękowych z niskim stopniem usieciowania. Zauważmy, że gęstość polimeru PHMS (p=1.006·g·cm⁻³) jaki i prekursora D4^H (p=0.991 g·cm⁻¹) są znacząco niższe.

B) Współczynnik załamania światła warstw CVD

Właściwości optyczne warstw wyznaczone zostały metodą elipsometrii spektroskopowej. Do wyznaczenia grubości oraz parametrów optycznych n(λ) i k(λ), tj. odpowiednio współczynnika załamania światła (RI) i współczynnika ekstynkcji warstwy, odpowiadającemu strukturze mierzonego układu optycznego jako model dopasowujący do danych elipsometrycznych wykorzystano model dyspersyjny Cauchy'ego-Urbacha. Uzyskane wartości współczynnika n w zależności od temperatury podłoża przedstawia Rys. 4.3.20.



Rys. 4.3.20. Zależność współczynnika załamania światła n dla długości fali λ =630 nm warstw wykonanych z D₄^H w funkcji temperatury podłoża T_s.

Z przedstawionego wykresu widać, że charakter zmian współczynnika załamania światła n jest podobny do zależności gęstości p vs. T_S, tj. początkowo w zakresie 30-200°C zmienia się powoli w przedziale 1.432 -1.438. Następnie wraz ze wzrostem temperatury podłoża T_S powyżej 200°C współczynnik n wyraźnie zmienia się osiągając niezbyt dużą wartość maksymalną n=1.484. Narzuca się spostrzeżenie, że mierzone wartości współczynnika załamania światła są poniżej 1.5 i odbiegają od wartości dla warstw SiOC wytwarzanych np. z prekursora TMDSO (n=1.7) lub z $^{2}D_{2}$ (n=1.6). Niskie wartości należy powiązać z dominującą zawartością wiązań Si– O w strukturze 3D sieci SiOC i obecnością wnęk. Zwiększanie zawartości Si–O w procesie sieciowania warstw powoduje w rezultacie ograniczony wzrost współczynnika załamania n.

c) Fotoluminescencja warstw CVD

Badania fotoluminescencji (PL) wytworzonych warstwach pokazują, że warstwy te charakteryzują się szerokim widmem emisyjnym o niebiesko-białym widmie przy obserwacji "nieuzbrojonym okiem" (wzbudzanie widmem lampy UV 320-370 nm). Wykonano widma emisji (λ_{ex} =350 nm) jak i wzbudzania fotoluminescencji (λ_{em} =450 nm). Wyniki dla różnych temperatur podłoża T_s znormalizowane do intensywności w maksimum PL przedstawione są na Rys. 4.3.21. Wszystkie widma emisyjne charakteryzują się pojedynczym asymetrycznym kształtem, których położenia maksimów przypadają na zakres długości fal λ=390–420 nm, w zależności od temperatury osadzania. Ze wzrostem T_s maksimum PL przesuwa się w stronę wyższych energii, hipsochromowo i jednocześnie zmniejsza się szerokość połówkowa widma. Z kolei widma wzbudzania, które w ogólności odzwierciedlają absorpcję, mają charakter szerokich pasm, z kilkoma "wzniesieniami" przy 330 i 360 nm. Ze wzrostem temperatury długofalowy ogon widma ulega zmniejszeniu i przesunięciu w stronę krótkofalową. Szerokość pasm emisji wynika z faktu, że sygnały emisyjne pochodzą w ciałach amorficznych, którymi są warstwy krzemotlenowęglowe a-SiOC, z różnych zdelokalizowanych stanów powstających podczas depozycji. Szczególne znaczenie w strukturze elektronowej ma udział wiązań wiszących posiadających nadmiarowy lub brakujący elektron oraz struktury z klasterami krzemu, które mogą być obecne w warstwie. Szerokość energetyczna tych stanów, jak wynika z widm, ulega zawężeniu ze wzrostem temperatury. Analogiczne badania PL warstw SiOC były prowadzone wcześniej.⁷



Rys. 4.3.21. Widma fotoluminescencji (PL) warstw wykonanych z D₄^H dla różnych temperatur podłoża T_S znormalizowane do intensywności w maksimum: (a) widma wzbudzania, (b) widma emisji.

4.3.9 Podsumowanie

Z danych termicznie aktywowanej szybkości osadzania warstw wynika, że w badanym zakresie temperatur podłoża T_S=30-350°C Proces RHP-CVD z użyciem prekursora cyklicznego D4^H przebiega według dwóch mechanizmów o różnych parametrach aktywacyjnych. Na podstawie wyników badań FTIR oraz ¹³C i ²⁹Si CP/MAS NMR stwierdzono, że warstwy wytwarzane w niskim zakresie temperatur zawierają w swojej strukturze fragmenty strukturalne pochodzące od macierzystych prekursorów, w tym nie tylko nieprzereagowane grupy funkcyjne metylosililowe i etoksysililowe, ale także nowo powstałe grupy silanolowe. W wysokich temperaturach obserwuje się gęsto upakowane struktury sieciowe z niewielką obecnością grup organicznych CH_x (x<3). Oznacza to, że wzrost T_s wiąże się z eliminacją grup organicznych i późniejszym sieciowaniem poprzez utworzenie szkieletowej sieci Si-O-Si z raczej niewielką obecnością jednostek węglikowych/ węglowodorowych. Proces eliminacji powyżej 125°C objawia się także drastycznym wzrostem gęstości oraz wzrostem współczynnika załamania światła. RI (n) warstw a-SiOC w zakresie $T_s=30-125$ °C osiąga wartość minimalną, co można przypisać tworzeniu się porowatej struktury depozytu. Obniżenie wartości RI cienkich warstw można również osiągnąć poprzez wysokotemperaturowe wygrzewanie produktu. Proces ten wyraźnie zaobserwowano dla warstwy wytworzonej w temperaturze Ts=30°C. Współczynnik załamania światła RI obniżył się z 1,49 do 1,42 po starzeniu w temperaturze 600°C w atmosferze N2. W tym przypadku, co pokazały badania FTIR, termiczne starzenie prowadziło do częściowej eliminacji grup organicznych ze struktury i utworzenia nowych wiązań siloksanowych Si–O–Si w wyniku kondensacji grup silanolowych Si-OH. O porowatości materiału świadczy obecność bardziej intensywnego zbocza przy 1135 cm⁻¹ w stosunku do głównego maksimum pasma drgań Si-O-Si przy 1040 cm⁻¹. Tworzenie dodatkowych wiązań Si– O–Si w wyniku starzenia termicznego poprawia właściwości mechaniczne depozytu.

W świetle badań AFM i SEM warstwy a-SiOC:H są materiałami pozbawionymi defektów, są morfologicznie jednorodne i charakteryzują się niewielką chropowatością powierzchni. Jednakże chropowatość ich powierzchni wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, co kontrastuje z obserwowanymi w dalszej części pracy zmianami chropowatości powierzchni warstw wytwarzanych z innych prekursorów krzemoorganicznych. Obserwowaną chropowatość powierzchni wraz ze wzrostem T_S przypisuje się zmniejszonej mobilności powierzchniowej warstwotwórczych cząsteczek i ich dużemu współczynnikowi przylegania. Niższa ruchliwość powierzchniowa cząsteczek adsorbujących może nieco pogorszyć właściwości pokryciowe, co zostało zaobserwowane w badaniach SEM podłoży rowkowych pokrytych warstwą SiOC.

Selektywność reakcji indukowanych atomowym wodorem sprzyja również przemianie grup alkoksylowych w rodniki sililowe lub grupy silanolowe, które łatwo ulegają reakcjom prowadzącym do utworzenia sieci siloksanowej. Proces ten prowadzi do obniżenia RI do obserwowanej wartości 1,40. Przy wysokich temperaturach podłoża dominują reakcje termochemiczne, w wyniku których grupy alkilosililowe prekursora przekształcają się w struktury węglikowe Si-C.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Od wielu lat, w ośrodkach zarówno akademickich jak i w laboratoriach badawczych, podejmowane są badania w dziedzinie otrzymywania materiałów cienkowarstwowych tlenowęglika krzemu wytwarzanych przede wszystkim z wykorzystaniem konwencjonalnych procesów plazmowych, jak np. PE-CVD. Wynika to ze znaczenia tego materiału we współczesnych technologiach elektronicznych i informatycznych, w fotowoltaice oraz przy wytwarzaniu powłok ochronnych lub pasywnych nadających się do dalszej funkcjonalizacji związkami organicznymi służącymi min. do zastosowań biomedycznych.

Prezentowane w niniejszej rozprawie badania pokazały wyraźnie, że metodę indukowanego atomowym wodorem chemicznego nanoszenia z fazy gazowej można również zastosować do otrzymania warstw dielektrycznych z jednoźródłowych prekursorów krzemoorganicznych zawierających w swojej strukturze krzem, tlen, węgiel i wodór. Tak wytwarzane powłoki amorficznego tlenowęglika krzemu a-SiOC:H wykazują wiele odmiennych właściwości w stosunku do metody PE-CVD w tym kontrolowaną na niskim poziomie chropowatość powierzchni, gęstość, niski współczynnik załamania światła, wysoką konforemność pokrycia oraz dobre właściwości mechaniczne, w tym wysoką adhezję i twardość. Wybranymi do badań prekursorami warstw a-SiOC były alkoksysilany: metoksy- i etoksy-dimetylosysilan (DMMS, DEMS) - ważne prekursory o znaczeniu technologicznym przy wytwarzaniu zaawansowanych powłok SOG oraz dwa związki cykliczne: oktametylo-dioksatetrasilacykloheksan (2D_2) i tetrametylcyklotetrasiloksan (D_4^H).

Badania każdego prekursora rozpoczynały się od scharakteryzowania jego właściwości warstwotwórczych. Stwierdzono, że na nieogrzewanym podłożu grubości warstw rosną proporcjonalnie z czasem depozycji. Wyznaczone z nachyleń liniowych zależności grubości warstw od czasu depozycji czyli szybkości wzrostu warstw, r_d, są zamieszczone w Tabeli 5.1. Liniowe zależności wskazują na możliwość przewidywania grubości warstwy SiOC dla założonego czasu depozycji. Wyznaczono również szybkości przepływu prekursora (F) i masowe szybkości wzrostu warstwy (r_m) w celu zbadania wpływu budowy cząsteczkowej prekursora na szybkość i wydajność procesu RHP-CVD. Otrzymano je z nachylenia doświadczalnych (liniowych) zależności czasowych masy odparowanego prekursora i masy osadzonego produktu cienkowarstwowego. Na podstawie analizy wyników zamieszczonych w Tabeli 5.1 największą szybkość masową wykazuje cykliczny prekursor D₄^H (wysoka wydajność związku ²D₂ wynika z wyższej temperatury dozowania tego prekursora do reaktora).

Temperatura		Szybkość przepływu prekursora, F			Szybkość depozycji warstwy, r		
Prekursor	dozowania (°C)	(mg min⁻¹)	(sccm)	nastawa na MFC w sccm	r _d (nm min⁻¹)	r _m ×10 ⁷ (g cm ⁻² min ⁻¹)	
DMMS	25	3.6	0.5	4	3.5	4.8	
DEMS	25	5.4	0.91	4	4.7	9.6	
² D ₂	80	-	-	-	28	26	
D4 ^H	25	7.5	-	5	16.3	35	
TMDSO ⁷	25	4.3	0.72	4	11	12.3	

Tabela 5.1. Parametry depozycji warstw z DMMS, DEMS, ²D₂, D₄^H dla temperatury podłoża T_s=30°C.

Następnie badano kinetyki nakładania warstw w funkcji temperatury podłoża. Wykresy aktywacji termicznej szybkości osadzania warstw dla badanych związków wskazują, że wzrost warstw z zastosowaniem metody RHP-CVD jest kontrolowany dyfuzyjnie, podobnie jak ustalono wcześniej dla innych prekursorów krzemoorganicznych z grupy karbosilanów,

silazanów i aminosilanów. Z zależności aktywacyjnych wynika, że szybkości (r) i wydajności (k) wzrostu warstw są zależne od temperatury podłoża T_s i maleją z jej wzrostem. Wskazuje to, że szybkość i wydajność procesu RHP-CVD są ograniczane adsorpcją prekursorów warstwotwórczych powstających z rozpadu monomeru na powierzchni wzrostu warstwy. Wyjątkiem są prekursory DMMS i D₄^H, dla których w zakresie wyższych temperatur wartości parametrów aktywacyjnych są praktycznie stałe, niezależne od T_s (Rys. 4.1.1b i Rys. 4.3.4b). Wskazuje to, że proces RHP-CVD na ogrzewanym podłożu dla tych związków nie jest aktywowany termicznie, a jego szybkość i wydajność są ograniczane dyfuzją prekursorów warstwotwórczych do powierzchni wzrostu. Z danych kinetycznych wynika również, że dla badanego zakresu temperatur podłoża wynoszącym 30-350°C wzrost warstw metodą RHP-CVD przebiega według dwóch mechanizmów o różnych parametrach aktywacyjnych. Temperatura zmiany mechanizmu depozycji – określona temperaturą "przejścia" - zależy od struktury użytego monomeru (Tabela 5.2). Na podstawie wyników badań FTIR, XPS oraz ¹³C i ²⁹Si CP/MAS NMR i pomiarów właściwości mechanicznych stwierdzono, że w zakresie niskich temperatur podłoża T_s dla wszystkich badanych związków tworzą się warstwy o charakterze polimerowym, o dużej zawartości grup organicznych, częściowo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Depozyty takie wytworzone poniżej temperatury "przejścia" mogą zawierać w swojej strukturze fragmenty pochodzące od macierzystych prekursorów, np. nieprzereagowane grupy funkcyjne metylosililowe i etoksysililowe czy też cykle lub ich fragmenty. W zakresie wysokich temperatur powstają warstwy o charakterze ceramicznym, dużej twardości i znikomej zawartości ugrupowań CH_x. Wzrost temperatury podłoża powoduje drastyczny spadek udziału grup organicznych w warstwie i tworzenie się wysoce usieciowanego materiału o strukturze tlenoweglika krzemu, zawierającej szkieletowe wiązania siloksanowe Si-O oraz wiązania węglikowe Si-C z niewielką obecnością jednostek węglowodorowych. Proces ten objawia się drastycznym wzrostem gęstości powyżej temperatury "przejścia" oraz wzrostem współczynnika załamania światła. Udział wiązań węglikowych w strukturze warstwy zależy od prekursora. Jest on największy dla cyklicznego tetrasilacykloheksanu ²D₂.

Tabela 5.2 . Parametry aktywacyjne depozycji warstw SiOC wytwarzanych z DMMS, DEMS, ² D ₂ , D ₄ ^H	i
porównawczo z TMDSO.	

Prekursor	Temperatura	Energia aktywacji E _{app.} kJ mol ⁻¹				
	"przejscia (C)	polimeropodobna	ceramicznopodobna			
DMMS	70-80	-17.2	0			
DEMS	70-80	-17.9	-4.9			
² D ₂	180	-17.8	-6.5			
D4 ^H	220	-11.5	0			
TMDSO ⁷	250	-15.2	-7.5			

Stwierdzono występowanie wyraźnych zależności pomiędzy parametrami składu i struktury warstw nanoszonych przy różnych temperaturach podłoża a ich właściwościami takimi jak gęstość, współczynnik załamania światła, szorstkość, twardość, moduł sprężystości, współczynnik tarcia. Wartości p, n, R_{rms}, H i E rosną (µ maleje) ze wzrostem temperatury. Jest to wynikiem zmiany udziału wiązań Si-O i Si-C w strukturze warstwy. W świetle badań AFM i SEM warstwy a-SiCO:H są materiałami pozbawionymi defektów, jednorodnymi morfologicznie i charakteryzującymi się niewielką chropowatością powierzchni.
Warstwy SiOC nanoszone z badanych prekursorów alkoksysilanowych (DMMS, DEMS) i siloksanowych (${}^{2}D_{2}$, D_{4}^{H}) przy wyższych temperaturach podłoża T_{s} =300-350°C wykazują najbardziej korzystne ze względów aplikacyjnych właściwości, takie jak: mała szorstkość powierzchni, duża gęstość, twardość i moduł sprężystości oraz mały współczynnik tarcia. Właściwości tych warstw są zestawione w Tabeli 5.3, która dla porównania zawiera także dane dla warstw otrzymanych z TMDSO. Warstwy te mogą znaleźć zastosowanie jako powłoki utwardzające i zwiększające wytrzymałość na zużycie ścierne dla polimerów i innych materiałów stosowanych we nowoczesnych technologiach.

Prekursor	R _{rms} [nm]	ρ [g cm ⁻³]	n λ=620 nm	H [GPa]	E [GPa]	μ*
	1.25	1.05	1 460	4.1	77	
DIVIIVIS	1.25	1.95	1.460	4.1	//	-
DEMS	1.2	2.375	1.515	6.1	73	0.12
² D ₂	0.55	2.25	1.560			
D4 ^H	0.65	2.2	1.470			
TMDSO ⁷	0.5	2.52	1.625			

Tabela 5.3. Właściwości warstw SiOC wytwarzanych z DMMS, DEMS, ${}^{2}D_{2}$, D_{4}^{H} i TMDSO w procesie RP-CVD na podłożu c-Si przy temperaturze T_S=300°C.

*względem stali nierdzewnej

Modelowanie molekularne pozwala przewidzieć wpływ struktury prekursora i stopnia jego kondensacji na właściwości mechaniczne tworzonego materiału.¹⁵¹ Serię warstw SiOC otrzymanych metodą RHP-CVD w różnych temperaturach podłoża można analizować jakościowo w ramach teorii perkolacji i ilościowo za pomocą liczby połączeń sieciowych <r>, która opisuje średnią liczbę koordynacyjną wszystkich atomów tworzących sieć. Średnia liczba koordynacyjna <r> wynika ze struktury badanego materiału amorficznego i można ją wyznaczyć na podstawie różnych pomiarów spektroskopowych.^{87, 152, 153} Wykazano, że <r> koreluje z szerokim zakresem właściwości materiału. Teoria perkolacji wiązań przewiduje również istnienie punktu krytycznego <rc>, w którym układ drastycznie traci dostępny stopień swobody i zostaje ograniczony w wyniku zmiany struktury sieci a-SiOC. Strukturę tę można kontrolować poprzez obecność różnych grup mostkowych (Si-O-Si, Si-CH₂-Si, Si-CH₂-CH₂-Si) i końcowych (Si-H, Si-OH, Si-CH₃) w wytworzonej warstwie. Warstwy otrzymywane metodą RHP-CVD w temperaturze 30°C zawierają jedynie struktury M, D i T o liczbie koordynacyjnej <r> równej odpowiednio 1.77, 2 i 2.29⁸⁷, co daje całkowitą konektywność (ang. *connectivity*, połączeniowość) próbki 2.07, a więc poniżej perkolacji wartość sztywności krytycznej <rc> wynoszącej 2.4.¹⁵¹ Ogólnie rzecz biorąc, materiały SiOC przygotowane metodą PE-CVD mają niższe wartości konektywności niż materiały SOG (spin-on-glass), które powstają przy powlekaniu metodą wirowania. Natomiast biorąc pod uwagę stosunek intensywności IR pasma Si-CH₃ przy 1276 cm⁻¹, określający stężenie grup bocznych, do intensywności pasma 1018-1032 cm⁻¹, proporcjonalnie do stężenia wiązań Si- Można się spodziewać, że w przypadku wiązań szkieletowych Si-O-Si i Si-CH2-Si w przypadku warstw utworzonych w temperaturze T_S>300°C otrzyma się dobrze usieciowany materiał o <r_C> 2.4. Z mechanicznego punktu widzenia grupy końcowe -CH₃ rozrywają sieć szkliwa i pogarszają mechaniczną integralność materiału. Dlatego można się spodziewać, że w przypadku materiałów a-SiOC przygotowanych metodą RHP-CVD występuje większy zakres zmienności <r>.

6. LITERATURA

- 1. Barrios, E.; Zhai, L., A review of the evolution of the nanostructure of SiCN and SiOC polymer derived ceramics and the impact on mechanical properties. *Molecular Systems Design & Engineering* **2020**, *5*, 1606-1641.
- 2. Memon, F. A.; Morichetti, F.; Cantoni, M.; Claudio, S.; Asa, M.; Bertacco, R.; Chowdhry, B. S.; Melloni, A., Silicon Oxycarbide Platform for Integrated Photonics. *Journal of Lightwave Technology* **2019**, 1-1.
- 3. Nikas, V.; Gallis, S.; Huang, M.; Kaloyeros, A. E.; Nguyen, A. P. D.; Stesmans, A.; Afanas; apos; ev, V. V., The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films. *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 061906.
- 4. Jousseaume, V.; Zenasni, A.; Gourhant, O.; Favennec, L.; Baklanov, M. R., Ultra-low-k by CVD: Deposition and curing. *Advanced Interconnects for ULSI Technology* **2012**, 35.
- 5. Jousseaume, V.; El Sabahy, J.; Yeromonahos, C.; Castellan, G.; Bouamrani, A.; Ricoul, F., SiOCH thin films deposited by chemical vapor deposition: From low-κ to chemical and biochemical sensors. *Microelectronic Engineering* **2017**, *167*, 69-79.
- Hall, C. J.; Ponnusamy, T.; Murphy, P. J.; Lindberg, M.; Antzutkin, O. N.; Griesser, H. J., A Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Study of Post-Plasma Reactions in Organosilicone Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) Coatings. ACS Applied Materials & Interfaces 2014, 6, 8353-8362.
- 7. Wrobel, A. M.; Uznanski, P.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A., Silicon Oxycarbide Films Produced by Remote Microwave Hydrogen Plasma CVD using a Tetramethyldisiloxane Precursor: Growth Kinetics, Structure, Surface Morphology, and Properties *Chemical Vapor Deposition* **2015**, *21*, 307-318.
- 8. Volksen, W.; Miller, R. D.; Dubois, G., Low Dielectric Constant Materials. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 56-110.
- 9. Gallis, S.; Nikas, V.; Suhag, H.; Huang, M.; Kaloyeros, A. E., White light emission from amorphous silicon oxycarbide (a-SiCxOy) thin films: Role of composition and postdeposition annealing. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 081905.
- 10. Szymanowski, H.; Olesko, K.; Kowalski, J.; Fijalkowski, M.; Gazicki-Lipman, M.; Sobczyk-Guzenda, A., Thin SiNC/SiOC coatings with a gradient of refractive index deposited from organosilicon precursor. *Coatings* **2020**, *10*, 794.
- 11. Martinu, L.; Zabeida, O.; Klemberg-Sapieha, J. E., Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings. **2010**.
- 12. Lasorsa, C. A.; Perillo, P. M.; Morando, P. J., Protective SixOyCz coatings on steel prepared by plasma activated chemical vapour deposition. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *204*, 2813-2816.
- 13. Shen, J.; Raj, R., Silicon-oxycarbide based thin film anodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5945-5950.
- 14. Grill, A., PECVD low and ultralow dielectric constant materials: From invention and research to products. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2016**, *34*.
- 15. Uznanski, P.; Glebocki, B.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Zakrzewska, J.; Wrobel, A. M.; Balcerzak, J.; Tyczkowski, J., Surface modification of silicon oxycarbide films produced by remote hydrogen microwave plasma chemical vapour deposition from tetramethyldisiloxane precursor. *Surface and Coatings Technology* **2018**, *350*, 686-698.
- 16. Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Soraru, G. D., Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *Ceramics Science and Technology* **2013**, 245-320.
- 17. Liu, D.; Xue, Y., Preparation and structure of silicon oxycarbide aerogels fabricated by polymer derived ceramics method. *Journal of Porous Materials* **2023**, *30*, 881-887.
- 18. Hench, L. L.; West, J. K., The sol-gel process. *Chemical reviews* **1990**, *90*, 33-72.
- 19. Brook, M. A., *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 2000.

- 20. Mizerska, U.; Rubinsztajn, S.; Chojnowski, J.; Cypryk, M.; Uznanski, P.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Fortuniak, W., Self-Restructuring of Polyhydromethylsiloxanes by the Hydride Transfer Process: A New Approach to the Cross-Linking of Polysiloxanes and to the Fabrication of Thin Polysiloxane Coatings. *Materials* **2022**, *15*, 6981.
- 21. Chojnowski, J.; Kurjata, J.; Fortuniak, W.; Rubinsztajn, S.; Trzebicka, B., Hydride Transfer Ring-Opening Polymerization of a Cyclic Oligomethylhydrosiloxane. Route to a Polymer of Closed Multicyclic Structure. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2654-2661.
- 22. Feist, W.; Steele, S.; Readey, D., The preparation of films by chemical vapor deposition. *Physics* of Thin Films **1969**, *5*, 237-322.
- 23. Bryant, W., The fundamentals of chemical vapour deposition. *Journal of Materials science* **1977**, *12*, 1285-1306.
- 24. Wahl, G., Dr John M Blocher Jr: 90 Years Young. *Chemical Vapor Deposition* **2009**, *15*, 9-9.
- 25. Inagaki, N., Plasma surface modification and plasma polymerization. CRC Press1996.
- 26. Cai, Z.; Liu, B.; Zou, X.; Cheng, H.-M., Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 6091-6133.
- 27. Pochet, L. F.; Howard, P.; Safaie, S., CVD coatings: from cutting tools to aerospace applications and its future potential. *Surface and Coatings Technology* **1997**, *94*, 70-75.
- 28. Ruppi, S., Enhanced performance of α-Al2O3 coatings by control of crystal orientation. *Surface and Coatings Technology* **2008**, *202*, 4257-4269.
- 29. Sun, L.; Yuan, G.; Gao, L.; Yang, J.; Chhowalla, M.; Gharahcheshmeh, M. H.; Gleason, K. K.; Choi, Y. S.; Hong, B. H.; Liu, Z., Chemical vapour deposition. *Nature Reviews Methods Primers* **2021**, *1*, 5.
- 30. Cooke, M., A review of LPCVD metallization for semiconductor devices. *Vacuum* **1985**, *35*, 67-73.
- 31. Watanabe, K.; Tanigaki, T.; Wakayama, S., The Properties of LPCVD SiO2 Film Deposited by SiH2Cl2 and N 2 O Mixtures. *Journal of The Electrochemical Society* **1981**, *128*, 2630.
- 32. Hillman, J.; Studiner, D.; Rice Jr, M.; Arena, C., Properties of LPCVD TiN barrier layers. *Microelectronic Engineering* **1992**, *19*, 375-378.
- 33. Halova, E.; Alexandrova, S.; Szekeres, A.; Modreanu, M., LPCVD-silicon oxynitride films: interface properties. *Microelectronics Reliability* **2005**, *45*, 982-985.
- 34. Buttard, D.; Dolino, G.; Campidelli, Y.; Halimaoui, A., X-ray study of UHV-CVD filling of porous silicon by Ge. *Journal of Crystal Growth* **1998**, *183*, 294-304.
- 35. Glowacki, F.; Campidelli, Y., Single wafer epitaxy of Si and SiGe using UHV-CVD. *Microelectronic engineering* **1994**, *25*, 161-170.
- 36. Wilke, T.; Turner, K.; Takoudis, C., Chemical vapor deposition of silicon under reduced pressure in hot-wall reactors. *Chemical Engineering Science* **1986**, *41*, 643-650.
- 37. Alnuaimi, A.; Almansouri, I.; Saadat, I.; Nayfeh, A., Toward fast growth of large area high quality graphene using a cold-wall CVD reactor. *RSC advances* **2017**, *7*, 51951-51957.
- Snnikrishnan, U.; Yoon, G.; Kwong, D., Applications of rapid thermal chemical vapor deposition technology to ULSI material processing and device fabrication. *Thin solid films* **1994**, *241*, 329-334.
- 39. Truscott, B. S.; Kelly, M. W.; Potter, K. J.; Ashfold, M. N.; Mankelevich, Y. A., Microwave plasma-activated chemical vapor deposition of nitrogen-doped diamond. II: CH4/N2/H2 plasmas. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120*, 8537-8549.
- 40. Droes, S. R.; Kodas, T. T.; Hampden-Smith, M. J., Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). In *Carbide, nitride and boride materials synthesis and processing*, Springer1997; pp 579-603.
- 41. Nowling, G.; Babayan, S.; Jankovic, V.; Hicks, R., Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride at atmospheric pressure. *Plasma Sources Science and Technology* **2002**, *11*, 97.

- 42. Chaisakul, P.; Marris-Morini, D.; Frigerio, J.; Chrastina, D.; Rouifed, M.-S.; Cecchi, S.; Crozat, P.; Isella, G.; Vivien, L., Integrated germanium optical interconnects on silicon substrates. *Nature Photonics* **2014**, *8*, 482-488.
- 43. Kuhr, M.; Bauer, S.; Rothhaar, U.; Wolff, D., Coatings on plastics with the PICVD technology. *Thin Solid Films* **2003**, *442*, 107-116.
- 44. Allen, S. D., Laser chemical vapor deposition: A technique for selective area deposition. *Journal* of Applied Physics **1981**, *52*, 6501-6505.
- 45. Zeng, X.; Pogrebnyakov, A. V.; Kotcharov, A.; Jones, J. E.; Xi, X.; Lysczek, E. M.; Redwing, J. M.; Xu, S.; Li, Q.; Lettieri, J., In situ epitaxial MgB2 thin films for superconducting electronics. *Nature materials* **2002**, *1*, 35-38.
- 46. Carlsson, J.-O., Processes in interfacial zones during chemical vapour deposition: aspects of kinetics, mechanisms, adhesion and substrate atom transport. *Thin solid films* **1985**, *130*, 261-282.
- 47. Jonas, S., *Spójny model zjawisk transportu masy i reakcji chemicznych w procesie chemicznej krystalizacji z fazy gazowej*. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica1990.
- 48. Michalski, A. J., *Fizykochemiczne podstawy otrzymywania powĹ ,ok z fazy gazowej*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej2000.
- 49. Choy, K. L., Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science* **2003**, *48*, 57-170.
- 50. Okada, H.; Baba, M.; Furukawa, M.; Yamane, K.; Sekiguchi, H.; Wakahara, A. In *Formation of SiO2 film by chemical vapor deposition enhanced by atomic species extracted from a surface-wave generated plasma*, AIP Conference Proceedings2017 AIP Publishing.
- 51. Lide, D. R., CRC handbook of chemistry and physics. CRC press2004; Vol. 85.
- 52. Grill, A., Porous pSiCOH ultralow-k dielectrics for chip interconnects prepared by PECVD. *Annual Review of Materials Research* **2009**, *39*, 49-69.
- Kim, C. Y.; Navamathavan, R.; Lee, H. S.; Woo, J.-K.; Hyun, M. T.; Lee, K.-M.; Jeung, W. Y.; Choi, C. K., Ultraviolet irradiation effect on the properties of leakage current and dielectric breakdown of low-dielectric-constant SiOC (H) films using comb capacitor structure. *Thin Solid Films* 2011, *519*, 6732-6736.
- 54. Baklanov, M. R.; de Marneffe, J.-F.; Shamiryan, D.; Urbanowicz, A. M.; Shi, H.; Rakhimova, T. V.; Huang, H.; Ho, P. S., Plasma processing of low-k dielectrics. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 4.
- 55. Grill, A.; Gates, S. M.; Ryan, T. E.; Nguyen, S. V.; Priyadarshini, D., Progress in the development and understanding of advanced low k and ultralow k dielectrics for very large-scale integrated interconnects—State of the art. *Applied Physics Reviews* **2014**, *1*, 011306.
- 56. Darnon, M.; Rochat, N.; Licitra, C., Modification of porous SiOCH by first contact with water vapor after plasma process. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2015**, *33*.
- Kim, C. Y.; Kim, S. H.; Navamathavan, R.; Choi, C. K.; Jeung, W. Y., Characteristics of low-k SiOC (–H) films deposited at various substrate temperature by PECVD using DMDMS/O2 precursor. *Thin Solid Films* 2007, *516*, 340-344.
- 58. Grill, A.; Patel, V., Ultralow-k dielectrics prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 803-805.
- 59. Gates, S. M.; Dubois, G.; Ryan, E. T.; Grill, A.; Liu, M.; Gidley, D., Adjusting the Skeleton and Pore Structure of Porous SiCOH Dielectrics. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, G156-G162.
- 60. Vahlas, C.; Caussat, B.; Serp, P.; Angelopoulos, G. N., Principles and applications of CVD powder technology. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2006**, *53*, 1-72.
- 61. Fermi, Y.; Kihel, M.; Sahli, S.; Raynaud, P., Synthesis of nanopowders in a PECVD reactor from organosilicon precursor. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2019**.
- 62. Baklanov, M.; Ho, P. S.; Zschech, E., *Advanced interconnects for ULSI technology*. Wiley Online Library2012; Vol. 1.

- 63. Volksen, W.; Lionti, K.; Magbitang, T.; Dubois, G., Hybrid low dielectric constant thin films for microelectronics. *Scripta Materialia* **2014**, *74*, 19-24.
- 64. Gleason, K. K., *CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices*. John Wiley & Sons2015.
- 65. Wrobel, A. M.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Stasiak, M.; Aoki, T.; Hatanaka, Y.; Szumilewicz, J., Reactivity of alkylsilanes and alkylcarbosilanes in atomic hydrogen-induced chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145*, 1060-1065.
- 66. Cheng, Y. L.; We, B. J.; O'Neill, M. L.; Karwacki, E. J., The effect of deposition temperature on the structure and electrical properties of low-k film using Diethoxymethylsilane (DEMS) prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **2007**, *516*, 438-443.
- 67. Heo, J.; Kim, H. J.; Han, J.; Shon, J.-W., The structures of low dielectric constant SiOC thin films prepared by direct and remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 5035-5039.
- Wrobel, A. M.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Uznanski, P.; Glebocki, B., Amorphous Hydrogenated Silicon Carbide (a-SiC:H) Coatings Produced by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD from Bis(dimethylsilyl)ethane - a Novel Single-Source Precursor. *Chemical Vapor Deposition* 2011, 17, 186-+.
- 69. Wrobel, A. M.; Blaszczyk-Lezak, I., Remote hydrogen microwave plasma CVD of silicon carbonitride films from a tetramethyldisilazane source. Part 1: Characterization of the process and structure of the films. *Chemical Vapor Deposition* **2007**, *13*, 595-600.
- 70. 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. *Chemical Vapor Deposition* **2007**, *13*, 601-608.
- 71. Wrobel, A. M.; Uznanski, P.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Glebocki, B.; Bryszewska, E., Silicon Oxycarbide Thin Films by Remote Microwave Hydrogen Plasma CVD Using a Tetramethyldisiloxane Precursor. *Chemical Vapor Deposition* **2015**, *21*, 88-93.
- 72. Varadarajan, B. N., Remote plasma based deposition of oxygen doped silicon carbide films. Google Patents2017.
- 73. Aravind, P. R.; Soraru, G. D., Porous silicon oxycarbide glasses from hybrid ambigels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *142*, 511-517.
- 74. Casserly, T. B.; Gleason, K. K., Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Films from Methylmethoxysilanes. *Plasma Processes and Polymers* **2005**, *2*, 679-687.
- 75. Cheng, Y. L.; Wang, Y. L.; Lan, J. K.; Hwang, G. J.; O'Neil, M. L.; Chen, C. F., Heat, moisture and chemical resistance on low dielectric constant (low-k) film using Diethoxymethylsilane (DEMS) prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology* 2006, 200, 3127-3133.
- 76. Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Uznanski, P.; Wrobel, A. M., Silicon carbide, silicon carbonitride, and silicon oxycarbide thin films formed by remote hydrogen microwave plasma CVD. *Current Organic Chemistry* **2017**, *21*, 2229-2239.
- 77. Wrobel, A. M.; Uznanski, P.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Jankowski, K., Amorphous silicon carbonitride thin-film coatings produced by remote nitrogen microwave plasma chemical vapour deposition using organosilicon precursor. *Applied Organometallic Chemistry* **2017**, *31*, e3871-n/a.
- 78. Fogarty, H. A.; Casher, D. L.; Imhof, R.; Schepers, T.; Rooklin, D. W.; Michl, J., σ Bonds: Electronic structure, photophysics, and photochemistry of oligosilanes. *Pure and applied chemistry* **2003**, *75*, 999-1020.
- 79. Okabe, H., Photochemistry of small molecules. John Wiley & Sons1978.
- 80. Yamada, Y.; Yamada, T.; Tasaka, S.; Inagaki, N., Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) by Remote Hydrogen Plasma. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4331-4339.
- 81. Ginter, J., Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego. Państwowe Wydaw. Naukowe1979.

- 82. Queeney, K.; Weldon, M.; Chang, J.; Chabal, Y.; Gurevich, A.; Sapjeta, J.; Opila, R., Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO 2 interface structure of thermally oxidized silicon. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 1322-1330.
- 83. Jousseaume, V.; Rolland, G.; Babonneau, D.; Simon, J. P., Structural study of nanoporous ultra low-k dielectrics using complementary techniques: Ellipsometric porosimetry, X-ray reflectivity and grazing incidence small-angle X-ray scattering. *Applied Surface Science* **2007**, *254*, 473-479.
- 84. Tompkins, H. G.; Hilfiker, J. N., *Spectroscopic ellipsometry: practical application to thin film characterization*. Momentum Press2015.
- 85. Li, X.; Bhushan, B., A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization* **2002**, *48*, 11-36.
- 86. Heo, J.; Kim, H. J., Investigation into the Structural and Electrical Properties of a-SiCO: H as a Diffusion Barrier to Copper. *Journal of The Electrochemical Society* **2006**, *153*, F228-F232.
- 87. Mabboux, P.-Y.; Gleason, K. K., Chemical bonding structure of low dielectric constant Si: O: C: H films characterized by solid-state NMR. *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, *152*, F7.
- 88. Favennec, L.; Jousseaume, V.; Gerbaud, G.; Zenasni, A.; Passemard, G., Ultralow k using a plasma enhanced chemical vapor deposition porogen approach: Matrix structure and porogen loading influences. *Journal of Applied Physics* **2007**, *102*, 064107.
- 89. Wickramanayaka, S.; Matsumoto, A.; Nakanishi, Y.; Hosokawa, N.; Hatanaka, Y. H. Y., Remote plasma SiO2 deposition by tetraethoxysilane with chemically and energetically different atomic species. *Japanese journal of applied physics* **1994**, *33*, 3520.
- 90. Wong, T. K. S.; Liu, B.; Narayanan, B.; Ligatchev, V.; Kumar, R., Investigation of deposition temperature effect on properties of PECVD SiOCH low-k films. *Thin Solid Films* **2004**, *462-463*, 156-160.
- 91. Abbasi-Firouzjah, M.; Hosseini, S.-I.; Shariat, M.; Shokri, B., The effect of TEOS plasma parameters on the silicon dioxide deposition mechanisms. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *368*, 86-92.
- 92. Trasferetti, B.; Davanzo, C., s-and p-polarized infrared specular reflectance of vitreous silica at oblique incidences: detection of LO modes. *Applied Spectroscopy* **2000**, *54*, 502-507.
- 93. Cheng, Y. L.; Wang, Y. L.; Hwang, G. J.; O'Neill, M. L.; Karwacki, E. J.; Liu, P. T.; Chen, C. F., Effect of deposition temperature and oxygen flow rate on properties of low dielectric constant SiCOH film prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition using diethoxymethylsilane. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200*, 3134-3139.
- 94. Creatore, M.; Cigal, J. C.; Kroesen, G. M. W.; van de Sanden, M. C. M., Optical and chemical characterization of expanding thermal plasma deposited silicon dioxide-like films. *Thin Solid Films* **2005**, *484*, 104-112.
- 95. Queeney, K.; Herbots, N.; Shaw, J. M.; Atluri, V.; Chabal, Y., Infrared spectroscopic analysis of an ordered Si/SiO 2 interface. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 493-495.
- 96. Innocenzi, P., Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectramicrostructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *316*, 309-319.
- 97. Chou, J. S.; Lee, S. C., Effect of porosity on infrared-absorption spectra of silicon dioxide. *Journal of applied physics* **1995**, *77*, 1805-1807.
- Gerbaud, G.; Hediger, S.; Bardet, M.; Favennec, L.; Zenasni, A.; Beynet, J.; Gourhant, O.; Jousseaume, V., Spin-coated and PECVD low dielectric constant porous organosilicate films studied by 1D and 2D solid-state NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009, 11, 9729-9737.
- 99. Babonneau, F.; Baccile, N.; Laurent, G.; Maquet, J.; Azaïs, T.; Gervais, C.; Bonhomme, C., Solidstate nuclear magnetic resonance: A valuable tool to explore organic-inorganic interfaces in silica-based hybrid materials. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 58-68.
- 100. Uznanski, P.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Jankowski, K.; Zakrzewska, J.; Wrobel, A. M.; Balcerzak, J.; Tyczkowski, J., Atomic Hydrogen Induced Chemical Vapor Deposition of Silicon Oxycarbide Thin Films Derived from Diethoxymethylsilane Precursor. *Applied Organometallic Chemistry* **2020**, *34*, e5674.

- 101. Laine, R. M.; Babonneau, F., Preceramic polymer routes to silicon carbide. *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 260-279.
- Birot, M.; Pillot, J.-P.; Dunogues, J., Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics. *Chemical Reviews* 1995, 95, 1443-1477.
- 103. Varadarajan, B. N.; Gong, B.; Gui, Z. Conformal deposition of silicon carbide films. 2015.
- 104. Wrobel, A. M.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Uznanski, P., Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition from methylsilane precursors. 2. Surface morphology and properties of deposited a-SiC:H films. *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 232-240.
- 105. Wrobel, A. M.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Klemberg-Sapieha, J. E.; Nakanishi, Y.; Aoki, T.; Hatanaka, Y., Remote hydrogen plasma chemical vapor deposition from (dimethylsilyl)(trimethylsilyl)methane. 1. Kinetics of the process; Chemical and morphological structure of deposited silicon-carbon films. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1749-1756.
- 106. Wrobel, A. M.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Wickramanayaka, S.; Hatanaka, Y., Mechanism of amorphous silica film formation from tetraethoxysilane in atomic oxygen-induced chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, *145*, 2866-2876.
- 107. Grill, A., PECVD low and ultralow dielectric constant materials: From invention and research to products. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2016**, *34*, 020801.
- 108. Vanstreels, K.; Wu, C.; Baklanov, M. R., Mechanical Stability of Porous Low-k Dielectrics. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2015**, *4*, N3058-N3064.
- 109. Vanstreels, K.; Wu, C.; Gonzalez, M.; Schneider, D.; Gidley, D.; Verdonck, P.; Baklanov, M. R., Effect of Pore Structure of Nanometer Scale Porous Films on the Measured Elastic Modulus. *Langmuir* **2013**, *29*, 12025-12035.
- 110. Jung, A. S.; Kim, C. Y.; Navamathavan, R.; Choi, C. K., Mechanical properties of low-dielectricconstant SiOC (-H) thin films with different substrate temperatures deposited by using PECVD. *Journal of Korean Physical Society* **2008**, *53*, 361-366.
- 111. Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G. D., Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.
- 112. Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Klonczynski, A., Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications - A review. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2006**, *114*, 425-444.
- 113. Schulz, M., Polymer derived ceramics in MEMS/NEMS a review on production processes and application. *Advances in Applied Ceramics* **2009**, *108*, 454-460.
- 114. Wrobel, A. M.; Hatanaka, Y., Silicon-carbon thin-film materials produced from organosilanes in a remote hydrogen plasma chemical vapor deposition. In *Plasma Processing of Polymers*, Dagostino, R.; Favia, P.; Fracassi, F., Eds.1997; Vol. 346, pp 335-344.
- 115. Chojnowski, J.; Cypryk, M.; Kurjata, J., Organic polysilanes interrupted by heteroatoms. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 691-728.
- 116. Chojnowski, J.; Kurjata, J.; Rubinsztajn, S.; Scibiorek, M., *Synthesis and properties of some polysilaethers polyoxymultisilylenes*. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1991.
- 117. Brook, M. A., New control over silicone synthesis using SiH chemistry: the Piers–Rubinsztajn reaction. *Chemistry–A European Journal* **2018**, *24*, 8458-8469.
- 118. Kumada, M.; Yamaguchi, M.; Yamamoto, Y.; Nakajima, J.-I.; Shiina, K., Synthesis of some methyldisilanes containing functional groups. *The Journal of Organic Chemistry* **1956**, *21*, 1264-1268.
- 119. Korlyukov, A.; Chernyavskaya, N.; Antipin, M. Y.; Lysenko, K.; Chernyavskii, A., Molecular and crystal structure of octamethyl-1, 4-dioxacyclohexasilane. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2005**, *41*, 536-541.

- Chojnowski, J.; Kurjata, J., Selective anionic ring-opening polymerization of permethyltetrasila-1, 4-dioxane, 2D2. Transformation of poly (silaether) in polysiloxane and polysilylene. *Macromolecules* 1995, 28, 2996-2999.
- 121. Pluta, M.; Pakula, T.; Kryszewski, M.; Kurjata, J.; Chojnowski, J., Morphology, phase transitions and viscoelastic properties of poly (oxybisdimethylsilylene). A mesophase in a silicon analogue of a polyether. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196*, 1607-1623.
- 122. Wrobel, A. M.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Uznanski, P., Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition from methylsilane precursors. 1. Growth mechanism and chemical structure of deposited a-SiC:H films. *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 222-231.
- 123. Wrobel, A. M.; Blaszczyk, I.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Tracz, A.; Klembrg-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. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 731-737.
- 124. Niemiec, W.; Szczygieł, P.; Jeleń, P.; Handke, M., IR investigation on silicon oxycarbide structure obtained from precursors with 1:1 silicon to carbon atoms ratio and various carbon atoms distribution. *Journal of Molecular Structure* **2018**, *1164*, 217-226.
- 125. King, S. W.; Bielefeld, J.; French, M.; Lanford, W. A., Mass and bond density measurements for PECVD a-SiCx:H thin films using Fourier transform-infrared spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357*, 3602-3615.
- 126. Lin, Y.; Tsui, T. Y.; Vlassak, J. J., Octamethylcyclotetrasiloxane-based, low-permittivity organosilicate coatings: Composition, structure, and polarizability. *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153*, F144.
- 127. Lewis, H. G. P.; Casserly, T. B.; Gleason, K. K., Hot-filament chemical vapor deposition of organosilicon thin films from hexamethylcyclotrisiloxane and octamethylcyclotetrasiloxane. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, *148*, F212.
- 128. Wrobel, A. M.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A.; Klemberg-Sapieha, J. E.; Hatanaka, Y.; Aoki, T.; Nakanishi, Y., Remote hydrogen plasma chemical vapor deposition of silicon-carbon thin-film materials from a hexamethyldisilane source: Characterization of the process and the deposits. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 1445-1458.
- Lodhe, M.; Babu, N.; Selvam, A.; Balasubramanian, M., Synthesis and characterization of high ceramic yield polycarbosilane precursor for SiC. *Journal of Advanced Ceramics* 2015, *4*, 307-311.
- 130. Roualdes, S.; Berjoan, R.; Durand, J., 29Si NMR and Si2p XPS correlation in polysiloxane membranes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Separation and purification technology* **2001**, *25*, 391-397.
- 131. Hung, I.; Ionescu, E.; Sen, J.; Gan, Z.; Sen, S., Structure and connectivity in an amorphous silicon oxycarbide polymer-derived ceramic: results from 2D 29Si NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 4777-4784.
- 132. Shi, Y.; Li, X.; Tong, L.; Toukabri, R.; Eustergerling, B., Decomposition of hexamethyldisilane on a hot tungsten filament and gas-phase reactions in a hot-wire chemical vapor deposition reactor. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 2543-2551.
- 133. Dobbs, K. D.; Doren, D. J., Mechanistic insight into gas-phase reactions of hydrogen atom with disilane and hydrogen atom etching of silicon surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 3731-3738.
- 134. O'Neal, H.; Ring, M., Mechanism of the thermal decomposition of dimethylsilane at atmospheric pressures in the gas phase. *Organometallics* **1988**, *7*, 1017-1025.
- 135. Wrobel, A. M.; Walkiewicz-Pietrzykowska, A., Mechanism of the initiation step in atomic hydrogen-induced CVD of amorphous hydrogenated silicon-carbon films from single-source precursors. *Chemical Vapor Deposition* **1998**, *4*, 133-141.
- 136. Raabe, G.; Michl, J., Multiple bonding to silicon. *Chemical Reviews* **1985**, *85*, 419-509.

- 137. Ma, J.; Shi, L.; Shi, Y.; Luo, S.; Xu, J., Pyrolysis of polymethylsilsesquioxane. *Journal of applied polymer science* **2002**, *85*, 1077-1086.
- 138. Zhu, H.; Hiruta, S.; Demirci, A.; Kim, S.; Hoshino, N.; Akutagawa, T.; Mitsuishi, M., Effects of Hydride Transfer Ring-Opening Reaction on B (C6F5) 3 Catalyzed Polymerization of D4H Cyclosiloxane and Dialkoxysilanes toward Thermally Stable Silsesquioxane–Siloxane Hybrid Materials. *Macromolecules* 2022, 55, 10134-10144.
- 139. Wrobel, A. M.; Wickramanayaka, S.; Nakanishi, Y.; Hatanaka, Y.; Pawlowski, S.; Olejniczak, W., Atomic hydrogen-induced chemical vapor deposition of a-Si:C:H thin-film materials from alkylsilane precursors. *Diamond and Related Materials* **1997**, *6*, 1081-1091.
- 140. King, S.; French, M.; Bielefeld, J.; Lanford, W., Fourier transform infrared spectroscopy investigation of chemical bonding in low-k a-SiC: H thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, *357*, 2970-2983.
- 141. Raynaud, P.; Despax, B.; Segui, Y.; Caquineau, H., FTIR plasma phase analysis of hexamethyldisiloxane discharge in microwave multipolar plasma at different electrical powers. *Plasma Processes and Polymers* **2005**, *2*, 45-52.
- 142. Vautrin-Ul, C.; Roux, F.; Boisse-Laporte, C.; Pastol, J. L.; Chausse, A., Hexamethyldisiloxane (HMDSO)-plasma-polymerised coatings as primer for iron corrosion protection: influence of RF bias. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 2318-2324.
- 143. Wu, Q.; Gleason, K. K., Plasma-enhanced CVD of organosilicate glass (OSG) films deposited from octamethyltrisiloxane, bis (trimethylsiloxy) methylsilane, and 1, 1, 3, 3-tetramethyldisiloxane. *Plasmas and polymers* **2003**, *8*, 31-41.
- 144. Launer, P. J.; Arkles, B., Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. *Silicone compounds register and review* **1987**, *100*, 100-103.
- 145. Yu, S.; Tu, R.; Goto, T., Preparation of SiOC nanocomposite films by laser chemical vapor deposition. *Journal of the European Ceramic Society* **2016**, *36*, 403-409.
- 146. Gupta, R.; Lechner, M., *Chemical shifts and coupling constants for Silicon-29*. Springer2008; Vol. 35.
- 147. Ellul, R.; Potzinger, P.; Reimann, B., Reaction of hydrogen atoms with hexamethyldisilane. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 2793-2796.
- 148. Fabry, L.; Potzinger, P.; Reimann, B.; Ritter, A.; Steenbergen, H., Gas-phase homolytic substitution reactions of hydrogen atoms at silicon centers. *Organometallics* **1986**, *5*, 1231-1235.
- 149. Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Hayashi, J.; Iimura, M., Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus: Part 1 Synthesis of polycarbosilane as precursor. *Journal of Materials Science* **1978**, *13*, 2569-2576.
- 150. Baxamusa, S. H.; Gleason, K. K., Thin polymer films with high step coverage in microtrenches by initiated CVD. *Chemical Vapor Deposition* **2008**, *14*, 313-318.
- 151. Oliver, M. S.; Dubois, G.; Sherwood, M.; Gage, D. M.; Dauskardt, R. H., Molecular Origins of the Mechanical Behavior of Hybrid Glasses. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 2884-2892.
- 152. King, S. W.; Bielefeld, J.; Xu, G.; Lanford, W. A.; Matsuda, Y.; Dauskardt, R. H.; Kim, N.; Hondongwa, D.; Olasov, L.; Daly, 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 lowk a-SiC:H thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *379*, 67-79.
- 153. Gates, S.; Neumayer, D.; Sherwood, M.; Grill, A.; Wang, X.; Sankarapandian, M., Preparation and structure of porous dielectrics by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of applied physics* **2007**, *101*.

7. OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE ZWIĄZANE Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ

Publikacje własne

- 1. Wróbel, A. M., Uznanski, P., Walkiewicz-Pietrzykowska, A., & Jankowski, K.. Amorphous silicon carbonitride thin-film coatings produced by remote nitrogen microwave plasma chemical vapour deposition using organosilicon precursor, Applied Organometallic Chemistry (2017) 31(12), p. e3871. https://doi.org/10.1002/aoc.3871.
- Uznanski, P., Walkiewicz-Pietrzykowska, A., Jankowski, K., Zakrzewska, J., Wrobel, A. M., Balcerzak, J., & Tyczkowski, J., Atomic Hydrogen Induced Chemical Vapor Deposition of Silicon Oxycarbide Thin Films Derived from Diethoxymethylsilane Precursor. Applied Organometallic Chemistry (2020) 34(8). https://doi.org/10.1002/aoc.56745.

Inne publikacje własne

- 1. Jankowski, K., & Ostafin, A., *Preparation of Silicon Monoxide Coatings on Aluminum Substrates*, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology (2019) 17, pp. 1–4, https://doi.org/10.1380/ejssnt.2019.1.
- 2. Jankowski, K., Ostafin, A., Tomasik, M., Nyokong, T., & Britton, J., *Growth of centimeter* scale carbon wires using in-liquid AC arc discharge. SN Applied Sciences (2020) 2(6). https://doi.org/10.1007/s42452-020-2881-2.
- Jabłońska, J., Jankowski, K., Tomasik, M., Cykalewicz, D., Uznański, P., Całuch, S., Szybowicz, M., Zakrzewska, J., & Mazurek, P., *Preparation of silver nanoparticles in a high voltage AC arc in water*, SN Applied Sciences (2021) 3, https://doi.org/10.1007/s42452-021-04177-4.
- 4. Jankowski, K., Jabłońska, J., Uznański, P., Całuch, S., Szybowicz, M., Brzozowski, R., Ostafin, A., Kwaśny, M., & Tomasik, M., *Necked gold nanoparticles prepared by submerged alternating current arc discharge in water*, RSC Advances (2022) 12, pp. 33955–33963, https://doi.org/10.1039/d2ra06050g

Zgłoszenia patentowe

- 1. Sposób wytwarzania nanokoloidów metali (Urząd Patentowy RP nr P.443465).
- 2. Sposób wytwarzania nanokoloidów platyny w wyładowaniu łukowym prądu przemiennego (Urząd Patentowy RP nr P.444381).
- 3. Sposób modyfikacji włókna naturalnego lub sztucznego z wykorzystaniem nanocząstek srebra lub złota jako czynnika biobójczego (Urząd Patentowy RP nr P.443467).

Udziały w konferencjach i seminariach

1. 11th Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials (Brandenburg University of Technology Cottbus-Senftenberg). *Tribological characteristic of Ti-Si-N nanocomposite thin solid films coated by reactive magnetron sputtering*, Cottbus 2015.

- 2. The 10th International Conference of the African Materials Research Society (AMRS2019. *Effect of growth carbon structure as a wire, using in situ HV AC arc discharge*, Arusha 2019.
- 3. Nanotechnology Virtual 2020. *Growth of centimeter scale carbon wires using in liquid AC arc discharge*, Orlando 2020.
- 4. 19th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-2021). *Hydrogen-induced CVD of SiOC ceramic coatings from a novel cyclic silaether precursor,* Toulouse 2021.
- 5. 64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego. *Nowej klasy powłoki ceramiczne z tlenowęglika krzemu osadzane w zdalnym procesie plazmy wodorowej z prekursorów silaeterowych,* Lublin 2022.
- 6. 36 International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM), Kirchberg 2024.

Członkostwo w organizacjach naukowych

- 1. Królewskie Towarzystwo Chemiczne (*Royal Society of Chemistry*) od 2021 r.
- 2. Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne (American Chemical Society) od 2022 r.
- 3. Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) od 2022 r.

Staże naukowe (do 1 miesiąca)

- 1. University of Utah Nano Institute of Utah Stany Zjednoczone (2017 r.).
- 2. Grahamstown University Institute for Nanotechnology Innovation Republika Południowej Afryki (2018 r.).
- 3. University of Auckland Civil and Environmental Engeeniering Department Nowa Zelandia (2019 r.).
- 4. University of Illinois at Urbana Champaign The Grainger College of Engeeniering-Stany Zjednoczone (2022 r.).
- 5. Imperial College London School of Medicine Wielka Brytania (2023 r.).