

mgr inż. Krzysztof Jankowski

„Warstwy dielektryczne tlenowęgliku krzemu (a-SiOC:H) wytwarzane z prekursorów krzemoorganicznych metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem”

STRESZCZENIE

Warstwy z amorficznego tlenowęgliku 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 tlenowęgliku krzemu a-SiOC:H z jednoźródłowych prekursorów krzemoorganicznych: dimetoksymetylosilanu (DMMS), dietoksymetylosilanu (DEMS) oraz cyklicznych oktametylo-1,4-dioksa-2,3,5,6-tetrasilacykloheksanu (2D_2) i 1,3,5,7-tetrametylocyklotetrasiloksanu (D_4^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 ^{29}Si i ^{13}C 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 termogravimetryczne TGA w celu zbadania stabilności termicznej i poziomu usieciowania warstw po ekspozycji na wysokie temperatury.

Badania każdego prekursora rozpoczynały się od scharakteryzowania jego właściwości warstwowotwórczych. 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 D_4^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 T_s i maleją ze wzrostem T_s . Oznacza to, że szybkość i wydajność procesu RHP-CVD są ograniczane adsorpcją prekursorów warstwowotwórczych powstających z rozpadu monomeru na powierzchni wzrostu warstwy. Wyjątkiem są prekursory DMMS i D_4^H , dla których w zakresie wyższych temperatur wartości parametrów aktywacyjnych są praktycznie stałe, niezależne od T_s . 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 „przejęcia” - zależy od struktury użytego monomeru i wynosi 70°C dla DMMS i DEMS, 180°C dla 2D_2 i 220°C dla D_4^H . Na podstawie wyników badań FTIR, XPS oraz ^{13}C i ^{29}Si CP/MAS NMR i pomiarów właściwości mechanicznych stwierdzono, że w zakresie niskich temperatur podłoża T_s , poniżej temperatury „przejęcia”, dla wszystkich badanych związków tworzą się warstwy o charakterze polimerowym, z dużą zawartością grup organicznych CH_x . Wzrost temperatury podłoża powyżej temperatury „przejęcia” powoduje drastyczny spadek udziału grup organicznych w warstwie i tworzenie się wysoce usieciowanego materiału o strukturze tlenowęgliku krzemu. Zawiera on szkieletowe wiązania siloksanowe Si-O oraz wiązania węglkowe Si-C z niewielką obecnością jednostek węglowodorowych. Proces ten przejawia się drastycznym wzrostem gęstości oraz zmianami współczynnika załamania światła. Udział wiązań węglkowych w strukturze warstwy zależy od prekursora. Jest on największy dla cyklicznego tetrasilacykloheksanu 2D_2 .

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.

Słowa kluczowe: cienkie warstwy a-SiOC:H, metoda CVD, zdalna mikrofalowa plazma wodorowa, alkoksymetylosilany, cyklosiloksany.