

УДК 547.1 + 544.971 + 539.23

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТРИМЕТИЛ(ФЕНИЛ)СИЛАНА – ПРЕДШЕСТВЕННИКА ДЛЯ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК $\text{SiC}_x:\text{H}$

© 2014 г. Е. Н. Ермакова<sup>1</sup>, С. В. Сысоев<sup>1</sup>, Л. Д. Никулина<sup>1</sup>,  
И. П. Цырендоржиева<sup>2</sup>, В. И. Рахлин<sup>2</sup>, М. Л. Косинова<sup>1</sup>, Ф. А. Кузнецов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,  
ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033, Россия

Разработана методика синтеза и очистки триметил(фенил)силана  $\text{PhSiMe}_3$ , позволяющая получать целевой продукт с высоким выходом. Индивидуальность соединения подтверждена элементным анализом на С, Н, Si. ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопическими исследованиями ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) определены его спектральные характеристики. С помощью комплексного термического анализа определены термоаналитические и термогравиметрические эффекты поведения  $\text{PhSiMe}_3$  в инертной атмосфере. На основе данных тензометрических исследований показано, что это соединение обладает достаточной летучестью и термической устойчивостью для использования в качестве прекурсора в процессах химического осаждения из газовой фазы (CVD). Методом термодинамического моделирования определен состав и температурные границы возможных кристаллических фазовых комплексов в равновесии с газовой фазой различного состава. Рассчитанные CVD-диаграммы позволяют выбрать оптимальные условия процессов осаждения из газовой фазы пленок. Показана возможность использования  $\text{PhSiMe}_3$  в процессах CVD для получения диэлектрических пленок гидрогенизированного карбида кремния.

**Ключевые слова:** триметил(фенил)силан, PECVD, диэлектрические пленки, гидрогенизированный карбонитрид кремния.

### Введение

Задача создания новых материалов требует расширения круга исходных соединений, используемых в процессах химического осаждения из газовой фазы (CVD), природа которых играет ключевую роль при формировании пленок с заданными свойствами. В качестве перспективных для синтеза пленок системы  $\text{Si}-\text{C}-\text{N}-\text{H}$  рассматриваются элементоорганические соединения кремния. Достоинством этих веществ является совокупность физико-химических характеристик, необходимых для реализации процессов CVD, а также наличие в их молекулах готовых фрагментов для создания пленок с заданным химическим составом. Использование этих веществ существенно упрощает технологические процессы. Тонкие пленки аморфного гидрогенизированного карбида кремния  $\text{SiC}_x:\text{H}$  привлекают внимание исследователей в связи с набором важных функциональных характеристик: высоких значений прозрачности в видимой области спектра [1], твер-

дости и модуля Юнга [2] и низких значений диэлектрической постоянной [3]. Пленки  $\text{SiC}_x:\text{H}$  могут быть использованы в качестве антиотражающих и пассивирующих покрытий для солнечных элементов [4]. Следует отметить, что их функциональные характеристики изменяются в зависимости от содержания углерода и водорода. Для синтеза пленок  $\text{SiC}_x:\text{H}$  используют различные кремнийорганические соединения, такие как диметил- и триметилсиланы [5], диэтилсилан [6], бис(диметилсилил)этан [7], тетравинилсилан [2]. В настоящее время проводятся исследования влияния структуры и величины отношения  $\text{Si}:\text{C}$  в молекуле исходного вещества на свойства пленок  $\text{SiC}_x:\text{H}$ . Поиск новых исходных соединений для процессов CVD продолжается. К веществам, используемым в таких процессах, предъявляют следующие требования:

– достаточная летучесть для того, чтобы получать пленки с определенной скоростью роста в заданном интервале температур;

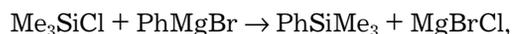
**Ермакова Евгения Николаевна**<sup>1</sup> – e-mail: ermakova@niic.nsc.ru; **Сысоев Сергей Викторович**<sup>1</sup> – кандидат хим. наук, старший научный сотрудник, e-mail: tv@niic.nsc.ru; **Никулина Любовь Дмитриевна**<sup>1</sup> – кандидат хим. наук, старший научный сотрудник, e-mail: lnik@niic.nsc.ru; **Цырендоржиева Ирина Петровна**<sup>2</sup> – кандидат хим. наук, научный сотрудник, e-mail: tsarina@irioch.irk.ru; **Рахлин Владимир Исаакович**<sup>2</sup> – доктор хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, e-mail: vir@irioch.irk.ru; **Косинова Марина Леонидовна**<sup>1</sup> – кандидат хим. наук, зав. лабораторией, e-mail: marina@niic.nsc.ru

- термическая устойчивость к разложению при испарении или сублимации;
- значительная разница температур между испарением и разложением для синтеза пленок;
- высокая химическая чистота;
- разложение исходных соединений без образования побочных твердых продуктов;
- длительный срок хранения;
- низкая себестоимость;
- низкая степень опасности [8].

Для расширения функциональных возможностей пленок  $\text{SiC}_x : \text{H}$  важной задачей остается поиск новых исходных пленкообразующих веществ, а также разработка на их основе низкотемпературных процессов синтеза пленок. Цель работы — синтез и характеристика триметил(фенил)силана ( $\text{PhSiMe}_3$ ), а также определение возможности его использования в качестве реагента в процессах получения пленок  $\text{SiC}_x : \text{H}$  методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (**PECVD**).

#### Образцы и методы исследования

Триметил(фенил)силан был получен фенилированием триметилхлорсилана по следующей схеме:



где Ph =  $(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{Me}_3 = (\text{CH}_3)_3$ . Целевой продукт  $\text{PhSiMe}_3$  получали вакуумной перегонкой, выделяя продукт с  $T_{\text{кип.}} = 328 \text{ K}$  ( $2 \cdot 10^3 \text{ Па}$ ). Содержание C, H, Si определяли методом сжигания и с помощью C-, H- и N-анализатора (Flash EA 1112 Series Thermo Finigan). Спектры ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**) снимали при комнатной температуре на спектрометре Bruker DPX-400 (400,13 МГц —  $^1\text{H}$ ; 100,58 МГц —  $^{13}\text{C}$ ; 79,46 МГц —  $^{29}\text{Si}$ ). Растворитель —  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК-спектр триметил(фенил)силана, помещенного между стекол из KBr, и пленок снимали на ИК-Фурье-спектрометре SCIMITAR FTS 2000 (фирма Digilab), работающем в диапазоне волновых чисел от 375 до 7800  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 1  $\text{см}^{-1}$ . УФ-спектр  $\text{PhSiMe}_3$ , нанесенного на оптически прозрачный кварц, снимали на сканирующем спектрофотометре фирмы Shimadzu UV-3101PC в области длин волн от 190 до 800 нм.

Комплексный термический анализ (**КТА**) проводили на термоанализаторе TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance (NETZSCH, Германия) в атмосфере гелия, в температурном интервале от 293 до 1273 К. Точность определения массы составила  $\pm 0,1 \text{ мг}$ . Скорость нагрева и охлаждения образца — от 0,001 до 80 К/мин. Давление насыщенного пара вещества определяли статическим тензиметрическим методом с использованием стеклянного мембранного нуля-манометра. Погрешность измерения давления этим методом не превышала  $\pm 1 \text{ торр}$  (1 торр  $\approx 133,322$

Па), погрешность поддержания и измерения температуры —  $\pm 0,5 \text{ К}$ . Описание методики приведено в работе [9].

Синтез пленок  $\text{SiC}_x : \text{H}$  проводили методом PECVD. Для синтеза использовали кварцевый реактор туннельного типа с индуктивным способом возбуждения плазмы от генератора УВЧ-66 (частота 40,68 МГц). Удельная мощность ВЧ-разряда составляла 0,17 Вт/ $\text{см}^3$ . Парциальное давление  $\text{PhSiMe}_3$  в реакторе —  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ торр}$ , гелия —  $6 \cdot 10^{-3} \text{ торр}$ . Зону роста пленки нагревали до температуры 373—673 К с помощью печи сопротивления. Толщину пленки и показатель преломления определяли методом нулевой монохроматической эллисометрии с помощью прибора ЛЭФ-3М (длина волны падающего излучения  $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ ). Скорость роста пленки рассчитывали как отношение толщины пленки ко времени ее синтеза. Спектры комбинационного рассеянного света (**КРС**) получали на КР-спектрометре Triplemate (Spex, USA) в области волновых чисел 400—1800  $\text{см}^{-1}$  ( $\lambda = 488 \text{ нм}$ ). Морфологию поверхности, а также элементный состав пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6700F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (**ЭДС**) EDS EX-23000 BU.

Электрофизические свойства пленок изучали методом вольт-фарадных характеристик тестовых структур металл-диэлектрик-полупроводник (**МДП**). Погрешность измерения емкости не превышала 5 %. Для создания таких структур на пленку  $\text{SiC}_x : \text{H}$ , осажденную на кремниевую подложку, напыляли алюминиевый электрод. Измерения вольт-фарадных характеристик структур проводили на автоматизированной установке, собранной на основе емкостных мостов E7-12 и E7-14. Измерительную частоту варьировали в диапазоне от 1 КГц до 1 МГц, амплитуда тестирующего высокочастотного сигнала составляла 20 мВ. Для задания напряжения смещения на образце использовали цифрово-аналоговый преобразователь в комплекте с усилителем постоянного напряжения или внутренний источник измерительного моста. Управление процессом измерений осуществляли с помощью персонального компьютера. Из полученных результатов определяли величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

#### Результаты и их обсуждение

Синтезированный  $\text{PhSiMe}_3$  был охарактеризован с использованием набора методов, позволяющих наиболее полно описать свойства полученного соединения. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0,04 с. (9H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 7,02—7,65 м. (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,10 ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 117,15 (м-CH), 128,13 (п-CH), 133,15 (о-CH), 141,74 (C-Si). По данным ЯМР-спектроскопии чистота  $\text{PhSiMe}_3$  составляла не менее 99,5 %. Элементный анализ показал следующее содержание элементов: C — 71,82 %; H — 9,16 %; Si — 18,62 %. Для форму-

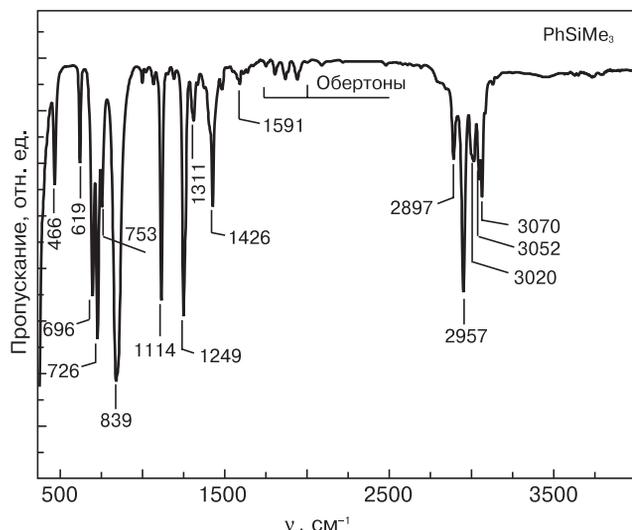


Рис. 1. ИК-спектр триметил(фенил)силана

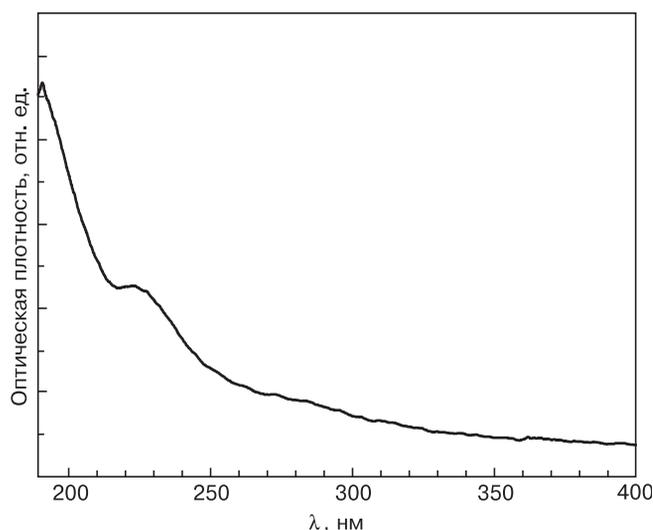


Рис. 2. Оптический спектр триметил(фенил)силана

лы  $C_9H_{14}Si$  вычислено: С — 71,92 %; Н — 9,39 %; Si — 18,69 %. Проба Бельштейна на галоген была отрицательной. Для ИК-спектра  $PhSiMe_3$  (рис. 1) характерны полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи Si—C в монозамещенной триметилсилильной группе Si—(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: сильная полоса с частотой 840 см<sup>-1</sup> и вторая полоса при 756—754 см<sup>-1</sup>. В спектре соединения также присутствует полоса с частотой 1250 см<sup>-1</sup>, соответствующая деформационным колебаниям этой связи. Помимо того, в ИК-спектре  $PhSiMe_3$  обнаружены полосы средней и сильной интенсивности, характерные для связи Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, со следующими частотами: 1427, 1114, 727 и 696 см<sup>-1</sup> [10, 11]. Необходимо отметить, что, наряду с этим, в спектре наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями связи ν (—C=C—) ароматического кольца в области 1650—1510 см<sup>-1</sup>, которым соответствуют деформационные колебания в области 620 и 465 см<sup>-1</sup> [12, 13]. В области 3069—2900 см<sup>-1</sup> присутствуют две группы полос, вызванных антисимметричными и симметричными

валентными колебаниями связей С—Н как в ароматическом кольце (3070—3018 см<sup>-1</sup>), так и в метильных группах (2957—2897 см<sup>-1</sup>). Причем интенсивность последних полос значительно выше. Плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания связи С—Н ароматического кольца проявляются в областях 1000—1250 и 900—720 см<sup>-1</sup> соответственно. Проведены УФ-спектроскопические исследования этого соединения и определена область его спектральной чувствительности к ультрафиолетовому излучению (200—310 нм). Особенностью УФ-спектра (см. рис. 2) этого вещества является область от 265 до 310 нм, ответственная за π—π\*-переходы в ароматическом кольце.

Для выбора условий проведения процессов химического осаждения из газовой фазы необходимы данные по температурной зависимости давления насыщенного пара и термической стабильности исходных летучих пленкообразующих веществ. Среди физико-химических методов исследования, используемых для этих целей, комплексный термический анализ (КТА) занимает особое место, являясь экспресс-методом, позволяющим быстро и качественно получать информацию о химических и физико-химических процессах, протекающих в веществе в условиях программированного изменения температуры. На рис. 3 представлены результаты КТА  $PhSiMe_3$ . На основании этих данных, выявлены температурные интервалы термоаналитических и термогравиметрических эффектов поведения вещества в инертной атмосфере. Показано, что вещество переходит в газовую фазу без разложения в интервале температур от 27 до 398 К. Давление насыщенного пара над жидким триметил(фенил)силаном измерено статическим методом с мембранным нуль-манометром в интервале температур 300—401 К. Вещество термически стабильно в указанном интервале температур. В результате обработки экспериментальных данных получена температурная зависимость давления насыщенного пара  $PhSiMe_3$

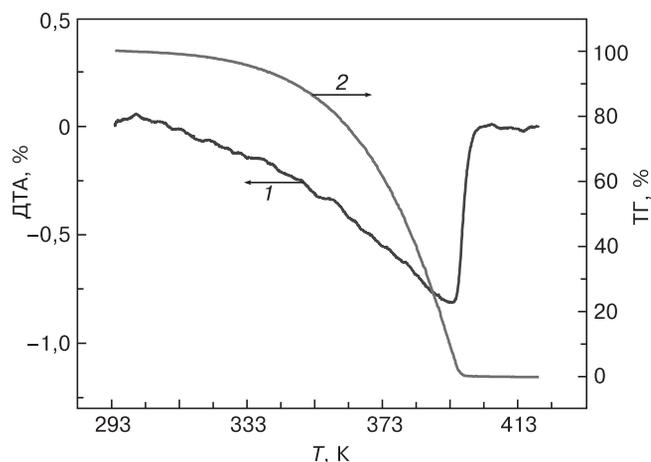


Рис. 3. Данные комплексного термического анализа триметил(фенил)силана: 1 — дифференциальный термический анализ (ДТА); 2 — термогравиметрия (ТГ)

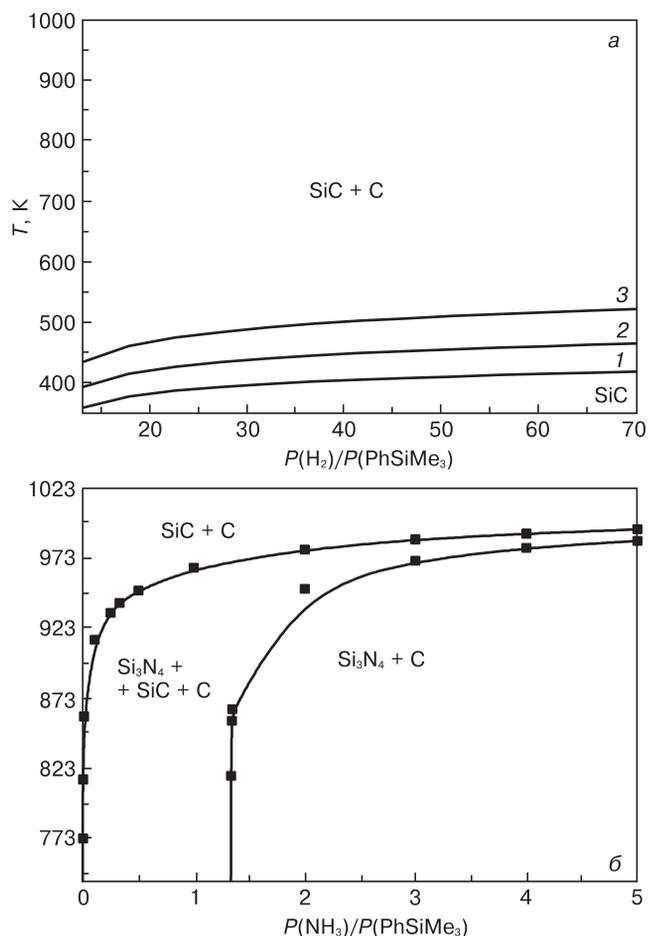


Рис. 4. CVD–диаграммы: а — исходная смесь  $\text{PhSiMe}_3 + \text{H}_2$ , представлена граница  $\text{SiC} / \text{SiC} + \text{C}$  при различных значениях общего давления в камере (1 — 0,001 торр; 2 — 0,01; 3 — 0,1); б — исходная смесь  $\text{PhSiMe}_3 + \text{NH}_3$  (при значении общего давления в реакторе 0,01 торр)

и рассчитаны термодинамические параметры процесса его парообразования:  $\ln p(\text{атм.}) = 11,90 - 5270/T$ ;  $\Delta H_{\text{исп.}} = 44,0 \pm 0,5$  кДж/моль,  $\Delta S_{\text{исп.}}^\circ = 99,0 \pm 1,0$  Дж/(моль · К), где  $p$ ,  $\Delta H_{\text{исп.}}$ ,  $\Delta S_{\text{исп.}}^\circ$  — давление насыщенного пара, энтальпия и энтропия испарения  $\text{PhSiMe}_3$  соответственно.

Метод термодинамического моделирования применяли для оценки фазового состава осаждаемых слоев и состава газовой фазы при различных условиях синтеза пленок (температура, общее давление, соотношение реагентов). Результаты были использованы для выбора условий проведения процесса осаждения пленок методом CVD. Расчет равновесного состава физико–химической системы при заданных термодинамических условиях подробно описан в работе [14]. Моделирование проводили с использованием базы данных и прикладной программы расчета равновесий термодинамического раздела Банка данных по свойствам материалов электронной техники (БнД СМЭТ) [15], созданного в ИНХ СО РАН. При выборе необходимых для вычислений значений термодинамических характеристик за основу взяты величины, рекомендованные справочным изданием [16]. В качестве исходной термодинамической ин-

формации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ  $\Delta_f H_{298\text{K}}^0$ ,  $S_{298\text{K}}^0$ ,  $C_p^0 = f(T)$ . Считали, что конденсированные фазы являются фазами постоянного состава, а газообразные соединения подчиняются закону идеального газа. Расчет детального равновесного состава физико–химической системы при заданных термодинамических условиях основан на принципе минимума значения функции свободной энергии Гиббса при ограничениях, задаваемых условиями сохранения материального баланса системы. В расчетах учитывали до 100 молекулярных форм газовой фазы и конденсированных соединений. К сожалению, в настоящее время отсутствуют термодинамические характеристики для тройного соединения карбонитрида кремния. Результаты моделирования фазового состава в системе реагент–водород представлены в виде CVD–диаграммы на рис. 4, а. С повышением общего давления в реакционной камере границы существования фаз смещаются в область более высоких температур синтеза. Интервал получения фазы SiC достаточно узкий и находится в области низких температур осаждения. Осаждение пленок без примеси углерода возможно только при сильном разбавлении реагента водородом. В равновесной газовой фазе в основном присутствуют метан и водород (рис. 5, а). Результаты расчета для системы « $\text{PhSiMe}_3$  — инертный газ (гелий)» показали, что в интервале температур 300–1300 К должна образовываться только смесь карбида кремния и углерода (SiC + C). Результаты расчетов фазового состава в системе реагент–аммиак при общем давлении 0,01 торр представлены в виде CVD диаграммы на рис. 4, б. С увеличением давления температуры, характеризующие фазовые границы, повышаются. В этом случае в зависимости от условий прогнозируется осаждение трех фазовых комплексов. При малом содержании аммиака и низких температурах ожидается совместное осаждение трех фаз:  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$ . При повышении доли аммиака область существования этого фазового комплекса резко сужается. Если отношение  $\text{NH}_3/\text{реагент}$  составляет 1,3 и больше, то в области пониженных температур должен осаждаться нитрид кремния с примесью углерода. При высоких температурах осаждается смесь SiC + C. На рис. 5 представлен рассчитанный состав основных компонентов газовой фазы в системах с водородом, гелием и аммиаком.

На основании проведенных предварительных расчетов и экспериментов разработана и реализована методика получения тонких пленок гидрогенизированного карбида кремния  $\text{SiC}_x\text{:H}$  из смеси триметил(фенил)силана и гелия. Скорость роста пленок монотонно убывает с ростом температуры синтеза от 65 до 30 нм/мин. Стоит отметить, что скорость осаждения пленок невысока. Это позволяет точно контролировать толщину осаждаемой пленки. Данные ИК– и КРС–спектроскопии использовали

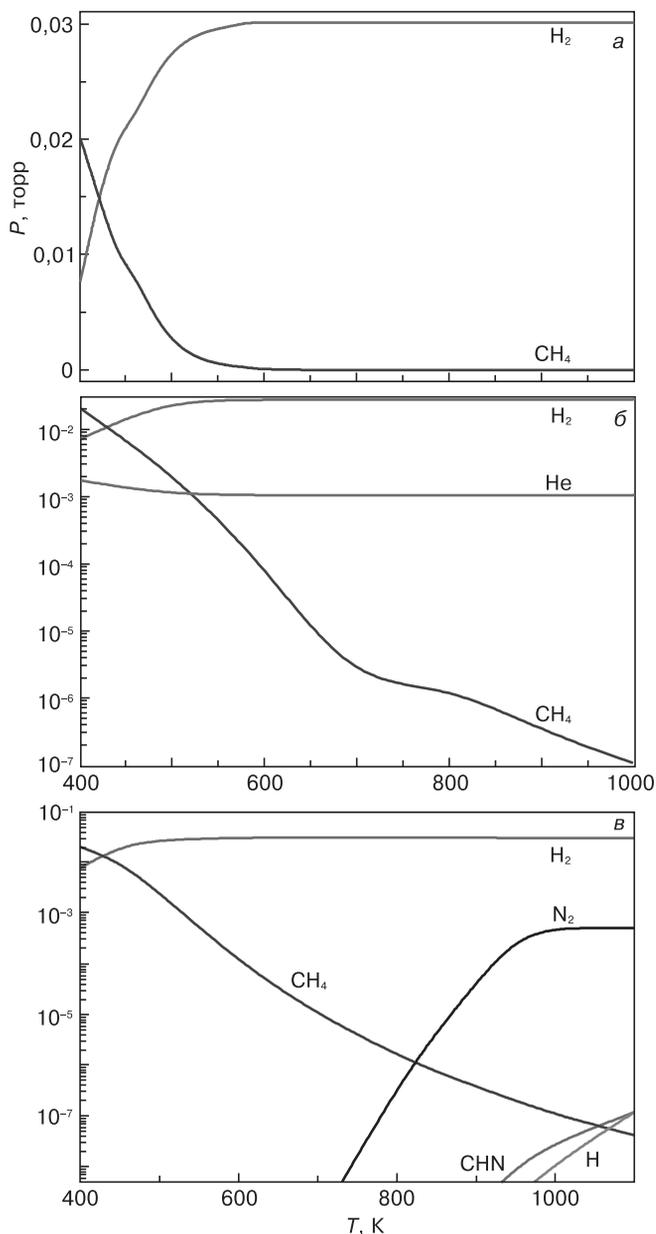


Рис. 5. Состав газовой фазы, рассчитанный при значении общего давления в камере 0,01 торр для различных систем: а — PhSiMe<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> (4 : 1); б — PhSiMe<sub>3</sub> + He (4 : 1); в — PhSiMe<sub>3</sub> + NH<sub>3</sub> (4 : 1)

для характеристики химического состава пленок. Для возможности сопоставления полученных этими методами результатов были синтезированы образцы SiC<sub>x</sub>/Si (100) близкой толщины (~200 нм). На рис. 6 представлены ИК-спектры поглощения пленок SiC<sub>x</sub>:H, синтезированных в интервале температур 373—673 К, а также спектр исходного соединения триметил(фенил)силана. Интерпретацию ИК-спектров проводили на основании литературных данных [10—13]. В спектрах всех пленок можно отметить наличие широкой полосы в области 700—1000 см<sup>-1</sup>, в которой можно ожидать наличие пиков, соответствующих колебаниям связей Si—C (800—794 см<sup>-1</sup>), групп Si—CH<sub>3</sub> (840 и 756 см<sup>-1</sup>) и Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (730 и 696 см<sup>-1</sup>) [5—7]. В спектрах также присутствует полоса с частотой 1250 см<sup>-1</sup>, относящаяся к де-

формационным колебаниям связи Si—CH<sub>3</sub>. Пики, соответствующие деформационным колебаниям ароматического кольца (464 и 619 см<sup>-1</sup>), в спектрах пленок не обнаружены. Заметим, что ИК-спектры пленок, полученных при температурах 373—473 К, близки к ИК-спектру исходной молекулы PhSiMe<sub>3</sub>, что указывает на встраивание в структуру пленки отдельных фрагментов соединения-предшественника. Полосы поглощения при 696 и 1427 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям связи Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, исчезают в спектрах пленок, полученных при температуре выше 473 К. С ростом температуры синтеза также наблюдается изменение и в остальной части ИК-спектра. Выявлено уменьшение интенсивности пиков, относящихся к колебаниям связи C—H. Интересно также отметить появление полос поглощения с частотами 1050 и 2100 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют колебаниям связей Si—CH<sub>2</sub>—Si и Si—H, не присутствовавшим в составе исходной молекулы. Обнаружение этих связей служит подтверждением глубокого расщепления исходной молекулы PhSiMe<sub>3</sub>.

Спектры комбинационного рассеяния (КРС) были получены для определения наличия и состояния фазы элементарного углерода. Установлено, что в составе пленок, синтезированных при температуре до 673 К, не присутствуют фазы элементарного углерода, имеющие собственный КРС-спектр. Единственный наблюдаемый максимум относится к колебаниям в решетке подложки кремния.

Элементный состав пленок карбонитрида кремния определяли методом ЭДС на специально синтезированных структурах SiC<sub>x</sub>:H/Ge(110). Поскольку исходным веществом в процессе является кремний-органическое соединение, то водород, содержащийся в предшественнике, может входить в состав пленки, о чем свидетельствует наличие соответствующих пиков в ИК-спектрах. Так как методом ЭДС содержание водорода в пленке не определяется, эти дан-

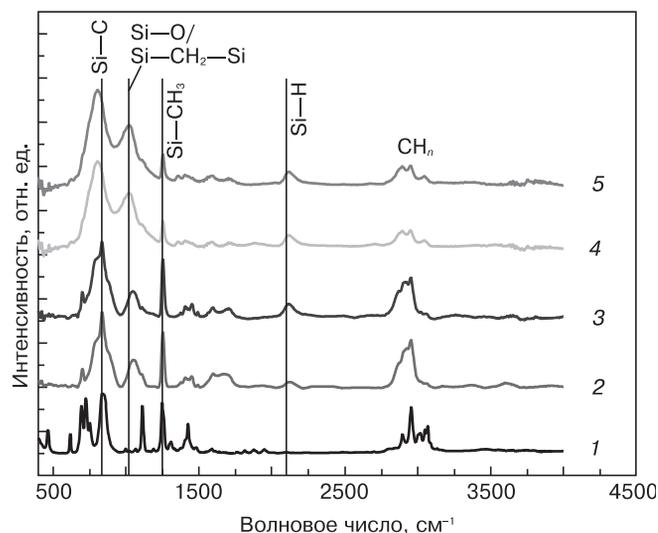


Рис. 6. ИК-спектры исходного соединения PhSiMe<sub>3</sub> (1) и пленок, синтезированных из смеси PhSiMe<sub>3</sub> и гелия при разных температурах (2—5): 2 — T = 373 К; 3 — 473; 4 — 573; 5 — 673

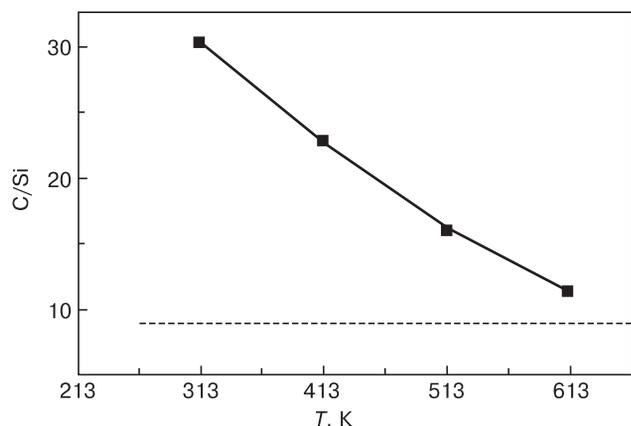


Рис. 7. Температурная зависимость соотношения элементов в пленках  $\text{SiC}_x\text{:H}$ , осажденных из смеси  $\text{PhSiMe}_3 + \text{He}$ . Штриховой линией отмечено соотношение элементов C/Si в исходном соединении  $\text{PhSiMe}_3$

ные можно рассматривать лишь как качественные. Тем не менее этот метод позволяет говорить о некоторых тенденциях изменения элементного состава пленок при изменении условий их синтеза. Обнаружено, что в составе пленок присутствуют элементы Si, C и O; при этом содержание кислорода в пленках достигает 5 (ат.) %. Появление кислорода может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, он может встраиваться в пленку за счет травления плазмой кварцевого реактора. Во-вторых, что более вероятно для низкотемпературных полимероподобных пленок, при извлечении синтезированного образца из реактора после окончания эксперимента происходит поглощение кислорода и влаги воздуха его поверхностью. Содержание углерода, обнаруженного в составе пленок, уменьшается с ростом температуры синтеза, однако, все равно остается намного выше содержания других элементов (рис. 7). Исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии показало, что полученные пленки обладают гладкой поверхностью без особенностей.

Для исследования диэлектрических свойств пленок были созданы тестовые МДП-структуры Al/SiC<sub>x</sub>:H/Si (100). Исходная газовая смесь — ТМФС + He. При синтезе варьировали температуру осаждения. Полученные значения диэлектрической проницаемости пленок приведены ниже.

Температура осаждения, К	$\epsilon$
373	3,73
473	3,35
573	2,96
673	3,73

Было обнаружено, что пленки, полученные во всей области выбранных условий, обладают низким значением диэлектрической проницаемости, что определяется высоким содержанием в них групп  $\text{CN}_x$ . Положительное влияние углеводородных групп, особенно метильных, на получение пленок с низким значением  $\epsilon$  хорошо известно [17]. Значения  $\epsilon$  пленок, полученных из  $\text{PhSiMe}_3$ , соответствуют

типичным значениям диэлектрической проницаемости пленок  $\text{SiC}_x\text{:H}$ , осажденных из различных предшественников [18].

### Заключение

Разработана методика синтеза и очистки триметил(фенил)силана, изучены его физико-химические свойства, показана возможность его использования в качестве прекурсора в процессах химического осаждения из газовой фазы. Определены условия осаждения диэлектрических пленок гидрогенизированного карбонитрида кремния.

### Библиографический список

1. Shoji, Y. Hydrogenated amorphous silicon carbide optical waveguide for telecommunication wavelength applications / Y. Shoji, K. Nakanishi, Y. Sakakibara, K. Kintaka, H. M. Kawashima, M. Mori, T. Kamei // Appl. Phys. Express. – 2010. – V. 3, N 12. – P. 122201.
2. Cech, V. Mechanical properties of individual layers in a-SiC : H multilayer film / V. Cech, R. Trivedi, D. Skoda // Plasma Process. Polym. – 2011. – V. 8. – P. 1107–1115.
3. Fanami, T. Electrical characterization of amorphous silicon carbide thin films deposited via polymeric source chemical vapor deposition / T. Fanami, N. Camire, C. Akcik, S. Gujrathi, M. Les-sard, Y. Awad, E. Oulachgar, M. Scarlete // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 3755–3760.
4. Jeong, C. Preparation of born-doped a-SiC : H thin films by ICP-CVD method and to the application of large-area heterojunction solar cells / C. Jeong, Y. B. Kim, S. H. Lee, J. H. Kim // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2010. – V. 10. – P. 3321–3325.
5. Wrobel, A. M. Thin a-SiC : H films formed by remote hydrogen microwave plasma CVD using dimethylsilane and trimethylsilane precursors / A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, P. Uznanski // Chem. Vap. Deposition. – 2014. – V. 20. – P. 112–117.
6. Wrobel, A. M. a-SiC : H films by remote hydrogen microwave plasma CVD from ethylsilane precursors / A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, P. Uznanski, B. Glebocki // Chem. Vap. Deposition. – 2013. – V. 19. – P. 242–250.
7. Wrobel, A. M. Hard a-SiC : H films formed by remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition using a novel single-source precursor / A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, P. Uznanski, B. Glebocki // Thin Solid Films. – 2012. – V. 520. – P. 7100–7108.
8. Jones, A. C. Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications / A. C. Jones, M. L. Hitchman. – London : RSC Publishing, 2009. – 582 p.
9. Рахлин, В. И. Характеризация некоторых триметил-(органиламино)силанов — предшественников для получения пленок карбонитрида кремния / В. И. Рахлин, И. П. Цырендоржиева, М. Г. Воронков, Л. Д. Никулина, С. В. Сысоев, М. Л. Косинова // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36, № 3. – С. 463–469.
10. Bellamy, L. J. The infrared spectra of complex molecules. Vol. 2. Advances in infrared group frequencies / L. J. Bellamy – London : Chapman and Hall, 1980. – 299 c.
11. Smith, A. L. Applied infrared spectroscopy fundamentals, techniques and analytical problem-solving / A. L. Smith. – Chichester (UK) : John Wiley and Sons, 1979. – 322 p.
12. Socrates, G. Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts / G. Socrates. – Chichester ; New York ; Weinheim ; Brisbane ; Singapore ; Toronto : John Wiley and Sons, 2004. – 366 p.
13. Larkin, P. J. Infrared and raman spectroscopy; principles and spectral interpretation / P. J. Larkin. – San-Diego (CA, USA) : Elsevier, 2011. – 230 p.
14. Кузнецов, Ф. А. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для наноэлектроники / Ф. А. Кузнецов, М. Г. Воронков, В. О. Борисов, И. К. Игуменов, В. В. Каичев, В. Г. Кеслер, В. В. Кириенко, В. Н. Кичай, М. Л. Косинова, В. В. Кривенцев, М. С. Лебедев, А. В. Лис, Н. Б. Морозова, Л. Д. Никулина, В. И. Рахлин, Ю. М. Румянцев, Т. П. Смирнова, В. С. Суляева, С. В. Сысоев, А. А. Титов, Н. И. Файнер, И. П. Цы-

рендоржиева, Л. И. Чернявский, Л. В. Яковкина. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2013. – 175 с.

15. **Kuznetsov, F. A.** Data bank of properties of microelectronic materials / F. A. Kuznetsov, V. A. Titov, A. A. Titov, L. I. Chernyavskii // Proc. Inter. Symp. on Adv. Mater. – Jap., 1995. – P. 16—32.

16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – М. : Наука, 1982. – Т. IV, кн. I. – 622 с.

17. **Baklanov, M.** Advanced Interconnects for ULSI Technology / M. Baklanov, P. S. Ho, E. Zschech (Eds.) – New York : John Wiley and Sons, 2012. – 579 p.

18. **Wang, T. C.** Comparison of characteristics and integration of copper diffusion-barrier dielectrics / T. C. Wang, Y. L. Cheng, Y. L. Wang, T. E. Hsieh, G. J. Hwang, C. F. Chen // Thin Solid Films. – 2006. – V. 498. – P. 36—42.

Авторы выражают благодарность П. Е. Плюснину за проведение КТА и Е. А. Максимовскому за исследования, проведенные на СЭМ (ЦКП ИНХ СО РАН, г. Новосибирск).

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №13-03-01198.

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2014 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 199–205.

### Trimethyl(phenyl)silane — a Precursor for Gas Phase Processes of SiC<sub>x</sub> : H Film Deposition: Synthesis and Characterization

**Evgeniya Nikolaevna Ermakova**<sup>1</sup> — (ermakova@niic.nsc.ru); **Sergey Victorovich Sysoev**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (tv@niic.nsc.ru); **Lyubov' Dmitrievna Nikulina**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher (lnik@niic.nsc.ru); **Irina Petrovna Tsyrendorzhieva**<sup>2</sup> — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, (tsarina@irioc.irk.ru); **Vladimir Isaakovich Rakhlin**<sup>2</sup> — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief Researcher, (vir@irioc.irk.ru); **Marina Leonidovna Kosinova**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Chem.), Head of Laboratory, (marina@niic.nsc.ru)

<sup>1</sup>**Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,**  
3 Acad. Lavrentjev Ave., Novosibirsk 630090, Russia

<sup>2</sup>**Favorskii Institute of Chemistry, SB RAS,**  
1 Favorskii Str., Irkutsk 664033, Russia

**Abstract.** The technique of synthesis and purification of trimethyl(phenyl)silane PhSiMe<sub>3</sub>, allowing to obtain the product with high yield. Individuality of the product was confirmed by elemental analysis for C, H, Si. IR, UV and <sup>1</sup>H NMR-spectroscopic studies, defined its spectral characteristics. Complex thermal analysis and thermogravimetric defined thermoanalytical behavior effects of PhSiMe<sub>3</sub> in an inert atmosphere. Tensimetric studies have shown that the compound has sufficient volatility and thermal stability for use as a precursor in the process of chemical vapor deposition (CVD). The composition and temperature limits of the possible crystalline phase complexes in equilibrium with the gas phase of different composition has been determined by method of thermodynamic modeling. Calculated CVD diagrams allow us to select the optimum conditions of film deposition. The possibility of using trimethyl(phenyl)silane in CVD processes for producing dielectric films of hydrogenated silicon carbide has been demonstrated.

**Key words:** trimethyl(phenyl)silane, PECVD, dielectric films, hydrogenated silicon carbonitride.

#### References

- Shoji Y., Nakanishi K., Sakakibara Y., Kintaka K., Kawashima H., Mori M., Kamei T. Hydrogenated amorphous silicon carbide optical waveguide for telecommunication wavelength applications. *Appl. Phys. Express*. 2010, vol. 3, no. 12, p. 122201.
- Cech V., Trivedi R., Skoda D. Mechanical properties of individual layers in a-SiC : H multilayer Film. *Plasma Process. Polym.* 2011, vol. 8, pp. 1107—1115.
- Fanami T., Camire N., Akcik C., Gujrathi S., Lessard M., Awad Y., Oulachgar E., Scarlete M. Electrical characterization of amorphous silicon carbide thin films deposited via polymeric source chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2008, vol. 516, pp. 3755—3760.
- Jeong C., Kim Y. B., Lee S. H., Kim J. H. Preparation of boron-doped a-SiC : H thin films by ICP-CVD method and to the application of large-area heterojunction solar cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010, vol. 10, pp. 3321—3325.
- Wrobel A. M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Uznanski P. Thin a-SiC : H films formed by remote hydrogen microwave plasma CVD using dimethylsilane and trimethylsilane precursors. *Chem. Vap. Deposition*. 2014, vol. 20, pp. 112—117.

6. Wrobel A. M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Uznanski P., Glebocki B. a-SiC : H films by remote hydrogen microwave plasma CVD from ethylsilane precursors. *Chem. Vap. Deposition*. 2013, vol. 19, pp. 242—250.

7. Wrobel A. M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Uznanski P., Glebocki B. Hard a-SiC:H films formed by remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition using a novel single-source precursor. *Thin Solid Films*. 2012, vol. 520, pp. 7100—7108.

8. Jones A. C. Hitchman M. L. *Chemical vapour deposition: Precursors, processes and applications*. London: RSC Publishing, 2009. 582 p.

9. Rakhlin V. I., Tsyrendorzhieva I. P., Voronkov M. G., Nikulina L. D., Sysoev S. V., Kosinova M. L. Characterization of some trimethyl(organyl amino)silanes—precursors for preparation of silicon carbonitride films. *Glass Physics and Chemistry*, 2010, vol. 36, no. 3, pp. 376—381

10. Bellamy L. J. *The infrared spectra of complex molecules*. Vol. Two: Advances in infrared group frequencies. Springer, 1980. 299 p.

11. Smith A. L. *Applied infrared spectroscopy fundamentals, Techniques and analytical problem-solving*. Chichester (UK): John Wiley and Sons, 1979. 322 p.

12. Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. Chichester; New York; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: John Wiley and Sons, 2004. 366 p.

13. Larkin P. J. *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. San-Diego (CA, USA): Elsevier, 2011. 230 p.

14. Kuznetsov F. A., Voronkov M. G., Borisov V. O., Igumenov I. K., Kaichev V. V., Kesler V. G., Kiriyeenko V. V., Kichay V. N., Kosinova M. L., Kriventsev V. V., Lebedev M. S., Lis A. V., Morozova N. B., Nikulina L. D., Rakhlin V. I., Rummyantsev Yu. M., Smirnova T. P., Sulyayeva V. S., Sysoyev S. V., Titov A. A., Fayner N. I., Tsyrendorzhieva I. P., Chernyavskiy L. I., Yakovkina L. V. *Fundamental'nyye osnovy protsessov khimicheskogo osazhdeniya plenok i struktur dlya nanoelektroniki* [Fundamental bases of processes of chemical deposition of films and structures for a nanoelectronics]. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2013. 175 p. (In Russ.)

15. Kuznetsov F. A., Titov V. A., Titov A. A., Chernyavskii L. I. Data bank of properties of microelectronic materials. *Proc. Inter. Symp. on Adv. Mater. Jap.*, 1995, pp.16—32.

16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Thermodynamic properties of individual substances]. Moscow: Nauka, 1982, vol. IV, book I. 622 p.

17. Baklanov M., Ho P. S., Zschech E. *Advanced Interconnects for ULSI Technology*. New York: John Wiley and Sons, 2012. 579 p.

18. Wang, T. C., Cheng Y. L., Wang Y. L., Hsieh T. E., Hwang G. J., Chen C. F. Comparison of characteristics and integration of copper diffusion-barrier dielectrics. *Thin Solid Films*. 2006, vol. 498, pp. 36—42.

**Acknowledgements.** The authors thank Plyusnin P. E. for the studies of the CTA and Maximovsky E. A. for studies on the SEM (NIIC SB RAS, Novosibirsk). The work was performed as part of the RFBR project No 13-03-01198.

Received September 16, 2014