

微波 ECR 等离子体增强磁控溅射制备 SiN_x 薄膜 及其性能分析*

丁万昱 徐 军† 李艳琴 朴 勇 高 鹏 邓新绿 董 闯

(大连理工大学三束材料表面改性国家重点实验室 大连 116024)

(2005 年 5 月 24 日收到, 2005 年 9 月 12 日收到修改稿)

利用微波 ECR 磁控反应溅射法在室温下制备无氢 SiN_x 薄膜, 通过傅里叶红外光谱、X 射线电子谱、膜厚仪、纳米硬度仪、原子力显微镜等分析手段, 分析了 N_2 流量、Si 靶溅射功率等实验参数对 SiN_x 薄膜结构、化学配比以及机械性质的影响. 结果表明, SiN_x 薄膜中 Si-N 结构、化学配比及机械性质与等离子体中的 Si 元素含量关系密切, 随着 N_2 流量的增加或者 Si 靶溅射功率的降低, 等离子体中的 Si 元素含量降低, SiN_x 薄膜结构、化学配比及硬度发生变化, 红外光谱发生偏移, 硬度下降, 沉积速率降低.

关键词: SiN_x , 磁控溅射, 傅里叶变换红外吸收光谱, X 射线电子谱

PACC: 6855, 6860, 7830L

1. 引 言

SiN_x 薄膜是一种重要的精细陶瓷薄膜材料, 由于它具有硬度高、抗腐蚀、耐高温、导热性与绝缘性好、光电性能优良等优点, 因而在微电子领域、机械系统、材料表面改性等诸多领域都得到广泛的应用^[1-5]. 最近, Yen 等人发现 SiN_x 薄膜的膜厚极限非常低, 达到 1.5 nm 厚度时仍能形成连续的薄膜, 非常适用于计算机高密度磁盘保护膜^[6], 因此, 对 SiN_x 薄膜的研究再一次在国内外引起重视. 由于薄膜中成分配比将直接影响到 SiN_x 薄膜的性能, 所以研究影响 SiN_x 薄膜成分配比的工艺参数也就具有重要意义.

SiN_x 薄膜的制备方法有多种, 其中最常用的有物理气相沉积(PVD)法、离子束增强沉积(IBED)法^[7]和化学气相沉积(CVD)法^[8-10]等. 本实验利用微波 ECR 等离子体增强磁控反应溅射法制备 SiN_x 薄膜^[11]. 微波 ECR 磁控反应溅射法是 PVD 方法中的一种, 它兼备了磁控溅射和反应溅射的优点, 与 CVD 方法相比较, 可以在低温环境下(室温)制备 SiN_x 薄膜, 解决了反应温度过高限制 SiN_x 薄膜应用问题, 如 SiN_x 薄膜作为计算机磁盘保护膜^[12, 13]; 并

且大大降低薄膜中的 H 含量, 提高薄膜机械性质, 如硬度^[12, 13]. 此外, 本方法在制备 SiN_x 薄膜过程中易于控制薄膜结构和成分, 薄膜的许多性能可以与用 CVD 方法、IBED 法制得的薄膜相媲美.

2. 实 验

本实验制备 SiN_x 薄膜设备采用自行研制的微波 ECR 磁控溅射系统, 关于该系统的详细描述请参阅相关文献^[11, 14, 15]. 基片材料采用经过抛光处理的(100)取向单晶硅片, 依次经过丙酮、酒精、去离子水超声清洗, 然后吹干, 最后固定在加射频偏压(RF)的载物台上. 沉积前先对基片进行溅射清洗(Ar = 20 sccm, -400V RF, 10 min), 以去除单晶硅基片表面的氧化层, 溅射靶材选取纯度为 99.99% 的单晶硅靶, 溅射硅靶同样加射频偏压. 工作气体为高纯 N_2 (99.999%) 和高纯 Ar(99.999%); 在实验过程中, 真空室的本底真空抽至 5.0×10^{-3} Pa; 反应气压为 0.2 Pa 左右, 微波功率为 850 W.

本实验通过改变参数制备出不同的 SiN_x 薄膜. 利用美国尼高利(Nicolet)仪器公司生产的智能型 AVATAR360 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), 该仪器扫描范围在 $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 扫描步长为

* 国家自然科学基金重大项目(批准号 50390060)资助的课题.

† E-mail: xujun@dlut.edu.cn

2cm^{-1}) 美国 Acton 公司的 SP-305 型单色仪、英国 VG 公司 MKII 型 X 射线光电能谱仪等设备分析薄膜的结构及成分,通过 MTS XP 纳米硬度仪、Surfcoorder ET 4000M 型膜厚仪、NanoScope III 原子力显微镜 (AFM) 等仪器分析薄膜的机械性质和表面形貌。

实验参数如下表 1 所示,通过改变 N_2 流量或者 Si 靶溅射功率,制备出不同成分、结构及化学配比的 SiN_x 薄膜.在改变 N_2 流量或者 Si 靶溅射功率时,薄膜的沉积时间皆为 120min,载物台加的沉积偏压皆为 -100V (RF).

表 1 实验参数表

样品	N_2 流量/sccm	Ar 流量/sccm	Si 靶溅射功率/W
1	1.2	20	350
2	2	20	350
3	4	20	350
4	8	20	350
5	15	20	350
6	30	10	350
7	4	20	300
8	4	20	250
9	4	20	200
10	4	20	150
11	4	20	50

3. 结果与讨论

3.1. 红外光谱

图 1 为在不同 N_2 流量下沉积的 SiN_x 薄膜的傅里叶变换红外光谱,图中各条谱线旁边的数字为样品编号.1 号谱线为 N_2 流量为 1.2sccm 时沉积的 SiN_x 薄膜的傅里叶红外变换光谱 (FT-IR),从光谱中可以看到,谱线在 611.35cm^{-1} , 896.78cm^{-1} , 1103.1cm^{-1} 处出现吸收峰,它们分别对应的是, Si 基底、Si-N 伸缩振动峰、Si-O 伸缩振动峰^[16-18].其中 Si-O 伸缩振动峰主要是由于背底真空中或者样品在空气中吸附的 O_2 或者 H_2O .从谱线中可以发现,与其他方法制备 SiN_x 薄膜的红外光谱相比较^[16-18],本实验的光谱在 2200cm^{-1} 和 3400cm^{-1} 处并不存在明显的 Si-H 和 N-H 的伸缩振动峰^[16,17],这表明利用本系统制备的 SiN_x 薄膜中 H 杂质含量很低,同时也显示本方法对比 PECVD 方法的优点。

从图 1 还可以发现,随着 N_2 流量的增加,在 870cm^{-1} 处的 Si-N 伸缩振动峰强度逐渐减弱,但是在 1080cm^{-1} 处的 Si-O 伸缩振动峰强度逐渐增强,主

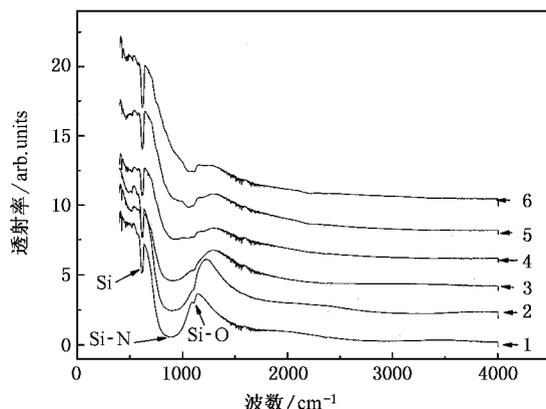


图 1 不同 N_2 流量下制备的 SiN_x 薄膜傅里叶变换红外光谱

峰逐渐由 870cm^{-1} 处转移至 1080cm^{-1} 处,这说明随着 N_2 气流量的增加,薄膜中的 O 含量逐渐增加,当 N_2 气流量超过 15sccm 时, Si-O 伸缩振动峰变为主峰,即此时薄膜以 Si-O 结构为主^[11].这种现象可以解释为如下原因:首先,由于背底真空中有少量的 O_2 分子,并且 O 元素活泼性要远高于 N 元素,因此,被溅射出来的 Si 原子在沉积过程中首先与 O 元素结合,形成 SiO_2 结构;其次,等离子体中引入 N 元素会在 Si 靶表面形成氮硅化合物,导致靶中毒现象.随着 N_2 流量的增加,靶中毒现象加剧,导致 Si 靶溅射率降低.综合这两个原因,随着 N_2 流量增加,到达基片的 Si 原子数量在减小,并且到达基片的 Si 原子,首先与背底真空中残余的 O_2 反应形成 SiO_2 ,这样就间接导致薄膜中的 Si-O 键含量增加而 Si-N 键含量减少,从而导致薄膜红外光谱主峰位置由 870cm^{-1} 向 1080cm^{-1} 处转移.同时,这种现象也说明利用本系统可以在 N_2 流量很小的情况下制备出优异的 SiN_x 薄膜,大大的提高了 N_2 的利用率,仅 2sccm N_2 流量就可以在红外光谱上产生强烈的 Si-N 伸缩振动峰。

图 2 为在不同溅射功率下制备的 SiN_x 薄膜红外光谱,图中各条谱线旁边的数字为样品编号.从光谱中依然可以得出相同规律,即随着 Si 靶溅射功率的降低,在 SiN_x 薄膜的红外光谱中, 870cm^{-1} 处的 Si-N 伸缩振动峰强度逐渐减弱,但 1080cm^{-1} 处的 Si-O 伸缩振动峰强度逐渐增强.这种现象验证了由上文所提到的那两个原因,随 Si 靶溅射功率的降低, Si 靶的溅射速率降低,即到达薄膜生长表面的溅射 Si 原子密度减少,其效果等同于靶中毒.上述结果说明

等离子体中 Si 元素的密度是影响 SiN_x 薄膜成分和结构的重要条件.

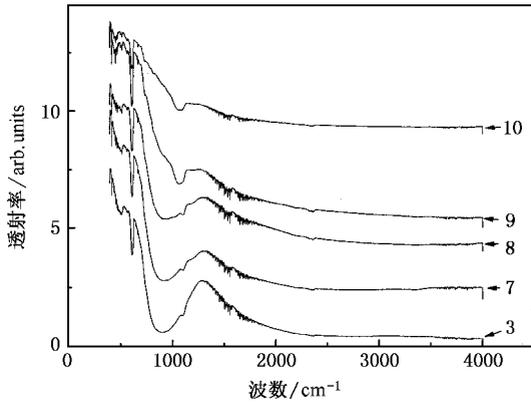


图 2 不同溅射偏压下制备的 SiN_x 薄膜傅里叶变换红外光谱

为了进一步验证等离子体中 Si 元素密度的变化对薄膜成分和结构的影响,利用美国 Acton 公司的 SP-305 型单色仪发射光谱法 (OES) 对等离子体中 Si 元素密度进行定性测量,结果如图 3 所示.图 3 中 633.2nm 634.7nm 处谱峰分别对应 Si, Si^+ 的发射光谱谱峰^[19],从图 3 中可以看出,随着 Si 靶溅射功率的降低,等离子体中 Si 元素的发射光谱谱峰强度单调降低,说明随着 Si 靶溅射功率的降低,等离子体中 Si 元素的密度单调降低,这与 FT-IR 结果中关于等离子体中 Si 元素密度的推测很好地符合.同样,在图 3 中可以看出,随着 N_2 流量的增加,等离子体中 Si 元素发射光谱谱峰强度单调降低,即等离子体中 Si 元素的密度也相应降低,这也与 FT-IR 结果中关于等离子体中 Si 元素密度的推测很好地符合.通过这两个发射光谱检测结果,可以很好地验证 FT-IR 的结论,也与随后的 XPS 结论相符合,从而直接验证了等离子体中 Si 元素的密度是影响 SiN_x 薄膜成分和结构的重要条件.

3.2. X 射线电子能谱

为了进一步了解 SiN_x 薄膜的结构与成分,我们对薄膜进行了 X 射线电子能谱 (XPS) 检测.通过对 $\text{Si} 2p$ 的高分辨 XPS 谱进行解谱,可以发现三个高斯峰,结合能分别为 99.5eV, 101.9eV 和 103.4eV,这三个高斯峰分别对应 Si-Si 键结构、Si-N 键结构、Si-O 键结构^[20-23],如图 4 所示.

通过对不同 N_2 流量下制备的 SiN_x 薄膜的 $\text{Si} 2p$ 高分辨 XPS 谱解谱比较 (图 4),可以发现,在 N_2 流

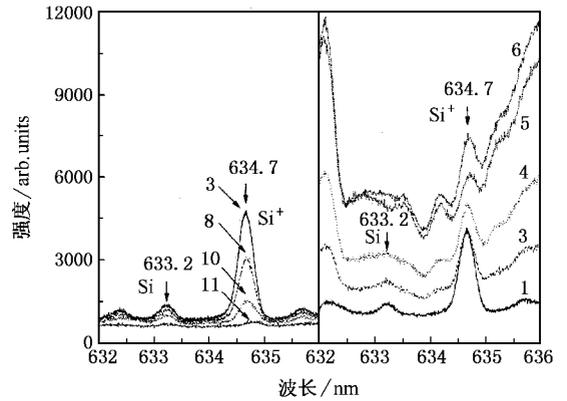


图 3 等离子体中 Si 元素发射光谱谱峰强度随 Si 靶溅射功率、 N_2 流量的变化

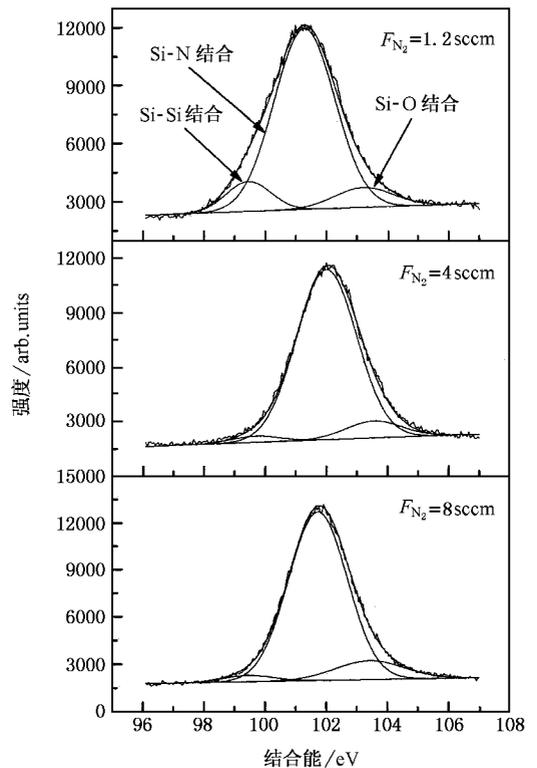


图 4 不同 N_2 流量下制备的 SiN_x 薄膜中 $\text{Si} 2p$ 的高分辨 XPS 谱及其解谱

量较小时 (1.2sccm), SiN_x 薄膜中 Si-Si 键结构含量较高,并且 Si-N 键结构中 N/Si 比值偏小,见表 2,薄膜呈现富 Si 态.随着 N_2 流量的增加, SiN_x 薄膜中的 Si-Si 键结构在减少,间接导致薄膜中的 Si-N 键结构相对含量增加,在 N_2 流量为 4sccm 时,薄膜中的 Si-N 键结构相对含量达到最大值,此时通过对 $\text{Si} 2p$ 和 $\text{N} 1s$ 的高分辨 XPS 谱面积计算并用灵敏度因子校

正,计算得出此时薄膜的 Si-N 键中 N/Si 值为 1.33, 与 Si_3N_4 的化学配比相符合,如表 2 所示,此时的薄膜也显示出了最好的红外光谱图像以及最好的机械性质.继续增加 N_2 流量,薄膜中 Si-O 结构相对增加.当 N_2 流量超过 15sccm 时,薄膜由以 SiN_x 结构为主转变为以 SiO_2 结构为主,薄膜的红外光谱及机械性质也相应地逐渐向 SiO_2 结构转变.XPS 结果与 FT-IR 结果很好地符合,进一步证明了在 SiN_x 薄膜的沉积过程中,等离子体中 Si 元素的密度直接影响薄膜的化学配比和机械性质.

表 2 在不同 N_2 流量下制备的 SiN_x 薄膜中 Si 2p 的不同结构含量及 Si-N 结构中的 N/Si 比值

	Si-Si	Si-N	Si-O	N/Si
N 1.2	2095	16923	1790	0.87
N 4	477	16750	1543	1.33
N 8	588	18651	2421	1.38

3.3. 生长速率

利用 Surfcoorder ET 4000M 型膜厚仪采用台阶法测得薄膜厚度,经计算可得到薄膜的生长速率.图 5 为 SiN_x 薄膜生长速率随 N_2 流量、溅射功率变化曲线.由图中可以得出,随着 N_2 流量的增加, SiN_x 薄膜的生长速率单调降低;并且,随着 Si 靶溅射偏压的降低, SiN_x 薄膜的生长速率也单调降低.这种现象同样可以解释为随着 N_2 流量的增加,或者随着 Si 靶溅射功率的降低,都会直接导致 Si 靶表面溅射率降低,从而导致等离子体中 Si 元素的含量降低,最终导致 SiN_x 薄膜沉积速率降低.综合薄膜的红外光谱和生长速率这两个结果,我们可以得出 Si 靶单位面积的溅射率,也就是等离子体中 Si 元素的密度,在 SiN_x 薄膜沉积过程起着重要作用.

3.4 薄膜硬度

图 6 为 SiN_x 薄膜硬度随 N_2 流量、Si 靶溅射功率变化曲线.从图中可以看出,随着 Si 靶溅射功率的降低, SiN_x 薄膜的硬度单调降低.这种现象同 SiN_x 薄膜的红外光谱相结合,可以解释为,当 Si 靶溅射功率降低时,间接导致到达基片的 Si 原子数量降低,薄膜 SiN_x 结构含量减少,薄膜的主要成分变为 SiO_2 结构.因此,薄膜硬度会降低,由 SiN_x 结构硬度转变为 SiO_2 结构硬度.随着 N_2 流量的增加, SiN_x 薄膜硬度先增加后减小,在 N_2 流量为 4sccm 时,

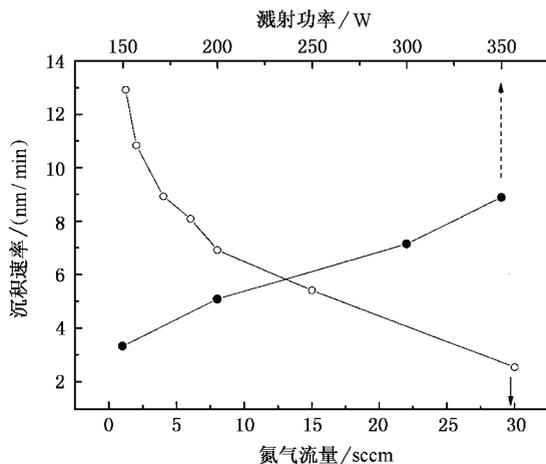


图 5 SiN_x 薄膜生长速率随 N_2 流量、Si 靶溅射功率变化曲线

SiN_x 薄膜得到最大硬度,为 22.9GPa,这一值与其他研究小组所得结果一致^[6,12,13].结合 SiN_x 薄膜的 XPS 及 FT-IR 结果,这种现象可以解释为,在 N_2 流量很小时, SiN_x 薄膜呈现富 Si 态,此时薄膜硬度是 SiN_x 、 SiO_2 、非晶硅三者的混合硬度,因此硬度值介于较软的 SiO_2 、非晶硅和较硬的 SiN_x 之间.随着 N_2 流量的增加,薄膜中的 SiN_x 含量逐渐增加,当 N_2 流量为 4sccm 时,薄膜中的 N/Si 比例达到最佳的 1.33,因此薄膜硬度达到最大值 22.9GPa.继续增加 N_2 流量,由于靶中毒现象增加导致薄膜中 SiN_x 含量降低,薄膜由以 SiN_x 结构为主逐渐向以 SiO_2 结构为主转变,因此薄膜硬度随之向 SiO_2 硬度转变.当 N_2 流量增加至 35sccm 时,薄膜中 SiO_2 含量较高,同时 Si-N 键结构中的 N/Si 比值偏离标准值 1.33,薄膜的硬度也降低至 11GPa 左右,接近于 SiO_2 的硬度^[24].

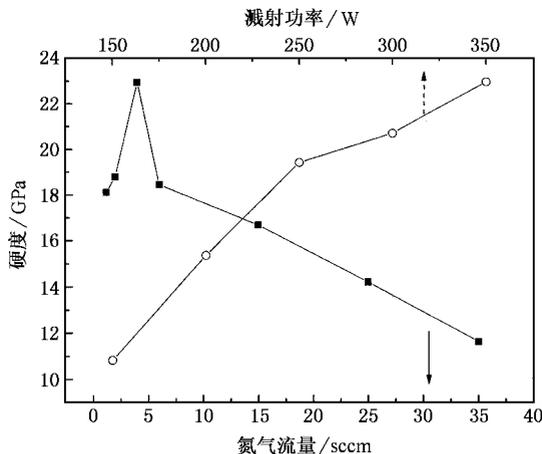
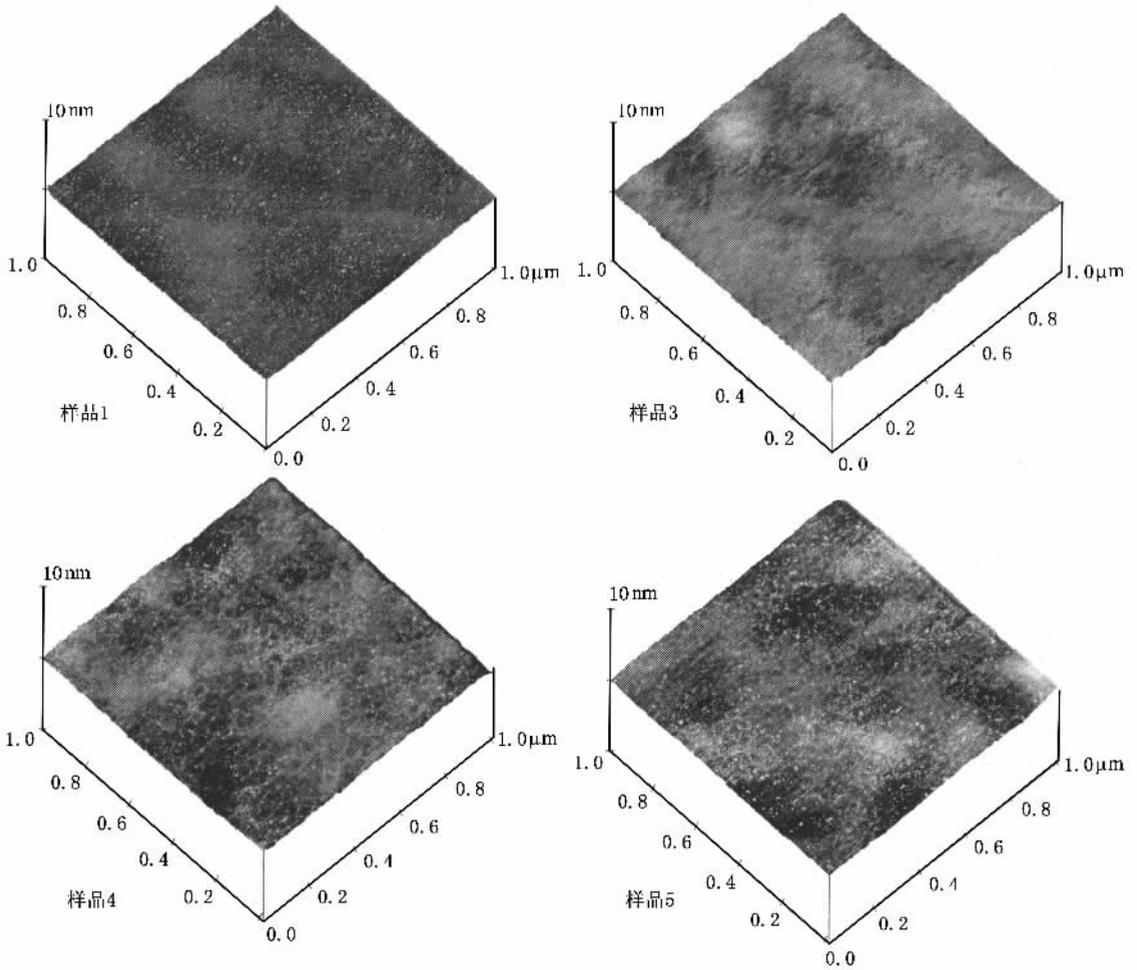
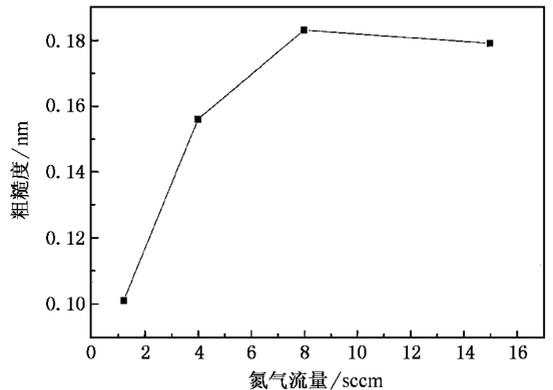


图 6 SiN_x 薄膜硬度随 N_2 流量、Si 靶溅射功率变化曲线

图 7 不同 N_2 流量下制备的 SiN_x 薄膜表面形貌

3.5. 薄膜表面形貌

由 AFM 观测得到 SiN_x 薄膜的表面形貌及表面粗糙度. 图 7 为在不同 N_2 流量下制备的 SiN_x 薄膜表面形貌, 从图中可以看出薄膜表面光滑, 没有明显的岛状生长模式. 但是随着 N_2 流量的增加, 薄膜的表面粗糙度程度增大. 图 8 为由以上各图片得到的 SiN_x 薄膜表面粗糙度随 N_2 流量变化曲线. 从图中可以看出, 随着 N_2 流量的增加, 薄膜的表面粗糙度略有增加, 但总体保持在 0.2nm 以下, 这说明利用本技术制备的 SiN_x 薄膜可以达到在原子尺度上平滑. 由本系统沉积的 SiN_x 薄膜的表面粗糙度低于由电弧离子镀、LPCVD 或者 PECVD 等其他方法制备的 SiN_x 薄膜的表面粗糙度 1—2 个数量级^[21]. 这种现象是由于利用本系统沉积的 SiN_x 薄膜具有较低的生长速率(与电弧离子镀或者 CVD 相比较), 因此薄膜具有较低的表面粗糙度.

图 8 SiN_x 薄膜表面粗糙度随 N_2 流量变化曲线

4. 结 论

由微波 ECR 磁控溅射系统在室温下制备出具有较好结构及性能的无氢 SiN_x 薄膜. 利用 FT-IR,

XPS 纳米硬度仪 ,AFM 轮廓仪等设备对薄膜进行了结构和性能分析 ,结果表明 ,SiN_x 薄膜的结构和性能强烈依赖于等离子体中 Si 元素的含量 .增加 N₂ 流量或者降低 Si 靶溅射功率 ,都会导致等离子体中 Si 元素含量减少 ,并最终改变 SiN_x 薄膜的结构及化

学配比 ,降低薄膜的机械性质 .在 N₂ 流量为 4sccm ,溅射功率为 350W 时 ,等离子体中 Si 元素含量达到最大值 ,此时 SiN_x 薄膜的化学配比达到最佳 ,x 值为 1.33 ,薄膜硬度亦达到最高值 22.9GPa ,同时薄膜显示出了最好的红外吸收光谱以及较低的表面粗糙度 .

- [1] Skordas S , Sirinakis G , Yu W *et al* 2000 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* **109** 606
- [2] Morosanu C E 1980 *Thin. Solid. Films* **171** 65
- [3] French P J , Sarro P M , Malle'e R *et al* 1997 *Sens. Actuators A* **149** 58
- [4] Bustillo J M , Howe R T 1998 *Muller. R. S. Proc. IEEE* **86** 1552
- [5] Eaton W P , Smith J H 1997 *Smart. Mater. Struct* **6** 530
- [6] Yen B K , White R L , Waltman R J *et al* 2003 *J. App. Phys.* **93** 8704
- [7] Xu D , Zhu H , Tang L J *et al* 1995 *Acta. Meta. Sin.* **4** 31(in Chinese) 徐 东、朱 宏、汤丽娟等 1995 金属学报 **4** 31]
- [8] Chen J F , Wu X Q , Wang D Q *et al* 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** 131(in Chinese) 陈俊芳、吴先球、王德秋等 1999 物理学报 **48** 1310]
- [9] Zhang G W , Long F 2001 *Semi. Opt.* **22** 201(in Chinese) 张 顾 万、龙 飞 2001 半导体光电 **22** 201]
- [10] Yu W , Liu L H , Hou H H *et al* 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 687(in Chinese) 于 威、刘丽辉、侯海虹等 2003 物理学报 **52** 687]
- [11] Ding W Y , Xu J , Piao Y *et al* 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2332
- [12] Vila M , Ca'ceres D , Prieto C *et al* 2003 *J. App. Phys.* **94** 7868
- [13] Savall C , Bruyera J C , Stoquet J P *et al* 1995 *Thin. Solid. Films* **260** 174
- [14] Li X , Tang Z A , Ma G J *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 692
- [15] Xu J , Ma T C , Lu W Q *et al* 2000 *Chin. Phys. Lett.* **17** 586
- [16] Yota J , Hander J , Saleh A A 2000 *J. Vac. Sci. Technol A* **18** (2) 372
- [17] Vargheese J K D , Rao G M 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1336
- [18] Lu Z , Santos-Filho P , Stevens G *et al* 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1336
- [19] NIST Atomic Spectrum Database , ver. 3.0 , <http://physics.nist.gov>
- [20] Moulder J F , Stickle W F , Sobol P E *et al* 1995 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* , Physical Electronics Inc , page 57 and 253
- [21] Yang G R , Zhao Y P , Hu Y Z *et al* 1998 *Thin. Solid. Films* **333** 219
- [22] Bustarret E , Bensouda M , Habrard M C *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **38** 8171
- [23] Xu S H , Xin Y , Ning Z Y *et al* 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1287
- [24] Scanlon M R , Cammarata R C 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3387

Characterization of silicon nitride films prepared by MW-ECR magnetron sputtering *

Ding Wan-Yu Xu Jun[†] Li Yan-Qin Piao Yong Gao Peng Deng Xin-Li Dong Chuang

(State Key Laboratory of Material Modification by Laser , Ion and Electron Beams , Dalian University of Technology Dalian 116024 , China)

(Received 24 May 2005 ; revised manuscript received 12 September 2005)

Abstract

Hydrogen-free silicon nitride films were deposited at room temperature by microwave electron cyclotron resonance (ECR) plasma source enhanced unbalanced magnetron sputtering system. Fourier-transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to study the bond type , the change of bond structures , and the stoichiometry of the silicon nitride films. Atomic-force microscopy and nano-indentation were used to study the morphological features and mechanical characteristics of the films. The results indicate that the structure and characteristics of the films deposited by this technique depend strongly on the density of sputtered Si in plasma and the films deposited at 4 sccm N₂ flow show excellent stoichiometry and properties.

Keywords : silicon nitride , MW-ECR plasma sputtering , FT-IR , XPS

PACC : 6855 , 6860 , 7830L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50390060).

[†] E-mail : xujun@dlut.edu.cn