

# 基片温度对 $\text{SiN}_x$ 薄膜结晶状态及 机械性能的影响\*

丁万昱<sup>1)†</sup> 徐 军<sup>2)</sup> 陆文琪<sup>2)</sup> 邓新绿<sup>2)</sup> 董 闯<sup>2)</sup>

1) 大连交通大学材料科学与工程学院, 光电材料与器件研究所, 大连 116028)

2) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2007 年 11 月 27 日收到, 2008 年 2 月 27 日收到修改稿)

利用微波电子回旋共振增强磁控反应溅射法在不同基片温度下制备无氢  $\text{SiN}_x$  薄膜. 通过傅里叶变换红外光谱、透射电子显微镜、台阶仪、纳米硬度仪等表征技术, 研究了基片温度对  $\text{SiN}_x$  薄膜结晶状态、晶粒尺寸、晶体取向等结晶性能以及薄膜的生长速率、硬度等机械性能的影响, 并探讨了薄膜结晶性能与机械性能之间的关系. 研究结果表明, 在基片温度低于 300 °C 时制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜以非晶状态存在, 硬度值仅为 18 GPa 左右. 基片温度在 320—620 °C 范围内,  $\text{SiN}_x$  薄膜中出现纳米晶粒, 且晶粒尺寸随沉积温度的增加而增加, 在沉积温度为 620 °C 时达到最大, 为  $20 \pm 1.5$  nm; 当沉积温度为 700 °C 时,  $\text{SiN}_x$  薄膜的晶粒尺寸突然减小, 但由于此时晶粒密度为最大, 因此薄膜硬度达到最大值(36.7 GPa).

关键词:  $\text{SiN}_x$ , 磁控溅射, 微观结构, 硬度

PACC: 6855, 6860, 7830G

## 1. 引 言

$\text{SiN}_x$  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、微机械系统、材料表面改性等诸多领域都得到广泛的应用<sup>[1-5]</sup>.  $\text{SiN}_x$  薄膜的制备方法有很多种, 其中最常用的为化学气相沉积(CVD)法<sup>[6-11]</sup>. 但是, CVD 方法由于制备原料中含有大量的 H 等杂质元素, 因此制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜中不可避免地含有部分 H 等杂质元素<sup>[6-11]</sup>. 由于 CVD 技术存在上述问题, 科研人员开发出以纯净的单晶  $\text{Si}$ ,  $\text{N}_2$ , Ar 为原料的物理气相沉积(PVD)方法, 以制备高纯度  $\text{SiN}_x$  薄膜<sup>[12-16]</sup>. 目前, PVD 方法已经成为人们制备高纯度  $\text{SiN}_x$  薄膜的首选方法. 与 CVD 方法相比较, 利用 PVD 方法可以沉积制备高纯度  $\text{SiN}_x$  薄膜, 扩展了  $\text{SiN}_x$  薄膜的应用范围, 但由于沉积温度较低, 沉积的  $\text{SiN}_x$  薄膜多为非晶态<sup>[12-16]</sup>, 因此也影响了  $\text{SiN}_x$  薄膜的机械性能

(如硬度等). 所以, 研究如何利用 PVD 方法制备晶态  $\text{SiN}_x$  薄膜具有重要的实际应用意义.

反应磁控溅射作为一种低温 PVD 沉积技术, 近年来在  $\text{SiN}_x$  薄膜的制备中受到人们的广泛关注. 然而, 由于反应磁控溅射过程所涉及的控制参数比较多, 实验工艺相对复杂, 使得人们对  $\text{SiN}_x$  薄膜的生长行为、结晶状态及结晶特性等了解还不够深入. 目前采用反应磁控溅射方法制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜基本为非晶态<sup>[12-16]</sup>, 一般不经过退火处理很难获得结晶性较好的  $\text{SiN}_x$  薄膜. 在溅射气压、工作气体比例、放电气压、放电功率等众多工艺参数中, 我们发现基片温度对  $\text{SiN}_x$  薄膜的生长行为起着至关重要的作用, 并决定着  $\text{SiN}_x$  薄膜结晶状态、晶粒取向及机械性能. 本文主要利用透射电子显微镜(TEM)、纳米硬度仪等表征手段, 研究基片温度对  $\text{SiN}_x$  薄膜结晶性能以及机械性能的影响, 并探讨两者之间的关系.

## 2. 实 验

利用大连理工大学三束材料改性国家重点实验

\* 国家自然科学基金重大项目(批准号: 50390060)和国家自然科学基金(批准号: 60576022, 50572012)资助的课题.

† E-mail: dwysd@djtu.edu.cn

室自行研发的微波电子回旋共振等离子体增强非平衡磁控溅射(microwave electron cyclotron resonance plasma enhanced unbalance magnetron sputtering, 简记为 MW-ECR PEUMS)系统,在不同基片温度下制备  $\text{SiN}_x$  薄膜,以研究基片温度对  $\text{SiN}_x$  薄膜结构、结晶状态及机械性能的影响. MW-ECR PEUMS 系统是 PVD 方法中的一种,关于该系统的详细描述请参阅文献 [13, 14]. 该系统兼备了磁控溅射和反应溅射的优点,可以在不同基片温度条件下(50—1000 °C)制备  $\text{SiN}_x$  薄膜,并且可大大降低薄膜中杂质含量,提高薄膜的硬度等机械性能. 此外,本方法在制备  $\text{SiN}_x$  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<sup>[7-11]</sup>、离子束辅助沉

积<sup>[16]</sup>等方法制得的  $\text{SiN}_x$  薄膜相媲美.

实验中基片材料采用经过抛光处理的(100)取向单晶 Si 片,依次经过丙酮、酒精、去离子水超声清洗各 10 min,然后经  $\text{N}_2$  气吹干,最后固定在可加热控温的载物台上.沉积前先利用  $\text{Ar}^+$  对连有 -400 V 射频偏压的基片进行溅射清洗 10 min( $\text{Ar}$  气流量为  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ),以去除单晶 Si 基片表面的氧化层.溅射靶材选取纯度为 99.99% 的单晶 Si 靶,工作气体为高纯  $\text{N}_2$ (99.999%)和高纯  $\text{Ar}$ (99.999%).沉积薄膜前,利用红外加热器对载物台及 Si 基片进行加热,并利用热电偶和红外测温仪对基片温度进行监控.具体实验参数如表 1 所列.

表 1 实验中的参数值

本底真空/ $10^{-3} \text{ Pa}$	$\text{Ar}$ 气流量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	$\text{N}_2$ 气流量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	微波功率/W	Si 靶溅射功率/W	沉积温度/°C
2.5	20	4	850	350	50—700

本实验通过改变基片温度制备出具有不同结晶状态的  $\text{SiN}_x$  薄膜.利用美国 Nicolet 仪器公司生产的 AVATAR360 型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪、Surfcoorder ET 4000M 型台阶仪、TECNAI  $G^2$  型 TEM、MTS XP 型纳米硬度仪等设备分析薄膜的结构、结晶状态及机械性能等.

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 生长速率

在  $\text{SiN}_x$  薄膜沉积时,采用覆盖法在样品边缘制备台阶,利用 Surfcoorder ET 4000M 型台阶仪测得薄膜厚度,经计算可得到薄膜的生长速率  $V_f$ .图 1 为  $\text{SiN}_x$  薄膜生长速率  $V_f$  随基片温度  $T_s$  的变化曲线.由图 1 可以看出,在 50 °C 的温度下,  $V_f$  为 3.3 nm/min.随着  $T_s$  的增加,  $V_f$  呈增长趋势,当  $T_s$  为 620 °C 时,  $V_f$  增加至 8.25 nm/min.此后继续增加  $T_s$ ,  $V_f$  略有下降,700 °C 时  $V_f$  下降至 6.9 nm/min.产生这种现象的主要原因是,在不同基片温度条件下,薄膜生长表面的 Si 元素活性不同,因此与 N 元素反应生成 Si—N 键的速率不同.当基片温度为室温时,薄膜生长表面的 Si 元素活性分布与从 Si 靶表面溅射出来的 Si 元素所具有的初始动能分布趋势相同.因此,部分动能较小的 Si 元素活性较低,不易与 N 元

素键合形成 Si—N 键,而只能吸附在薄膜生长表面.当遇到高能粒子的轰击时产生再溅射效应,重新进入等离子体空间中,这样便降低了薄膜的沉积速率.随着基片温度的增加,薄膜生长表面温度增加,直接导致沉积在薄膜表面的 Si 元素的活性增加,因此与 N 元素键合形成 Si—N 键的概率增加,最终导致薄膜的沉积速率随基片温度的增加而增加.但是,当基片温度过高( $T_s > 620 \text{ °C}$ )时,由于薄膜生长表面的 Si 元素活性过高导致 Si—N 键键强减弱,当遇到高能粒子轰击时容易断裂,发生再溅射效应,导致薄膜沉积速率反而降低,当基片温度为 700 °C 时沉积速率降低至 6.9 nm/min.由生长速率测试结果可以得出,基片温度是影响  $\text{SiN}_x$  薄膜生长的重要因素.

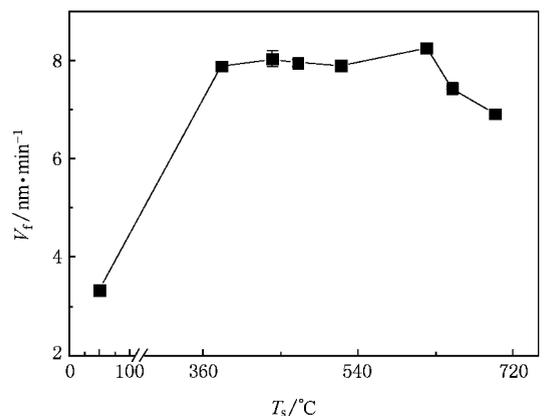


图 1  $\text{SiN}_x$  薄膜生长速率  $V_f$  随基片温度  $T_s$  的变化

### 3.2. TEM 分析

为进一步研究基片温度对  $\text{SiN}_x$  薄膜结构的影响,我们对样品进行了平面 TEM 测试,图 2 给出了不同基片温度下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜样品的平面 TEM 图像及选区电子衍射图.从图 2 可以看出,在室温下制备的样品,其结构为无序的非晶态,选区电子衍射结果为漫散的非晶环,表明薄膜中不含有  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒.然而,当基片温度超过  $330\text{ }^\circ\text{C}$  以后,样品中出现了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米晶粒.在基片温度从  $330\text{ }^\circ\text{C}$  增加至  $620\text{ }^\circ\text{C}$  的过程中,晶粒密度随着基片温度的增加而降低,而晶粒尺寸随基片温度的增加而增大.当基片温度为  $330\text{ }^\circ\text{C}$  时,晶粒尺寸约为  $8 \pm 1.5\text{ nm}$  左右,而当基片温度增加至  $620\text{ }^\circ\text{C}$ ,晶粒尺寸增大至  $20 \pm 2\text{ nm}$  左

右.然而,继续增加基片温度至  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时,晶粒密度突然变大,而样品中晶粒尺寸突然变小至  $3 \pm 0.8\text{ nm}$  左右,选区电子衍射图像也显示多晶环状结构,表明此时的薄膜为多晶材料.通过对晶粒晶格常数的测量以及对选区电子衍射环半径的计算可知,当基片温度为  $330\text{ }^\circ\text{C}$  时,薄膜中的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米晶粒是晶格常数为  $a = 0.7753\text{ nm}$ ,  $c = 0.5616\text{ nm}$  的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒,薄膜中晶粒存在  $(200)$   $(210)$   $(301)$  三种生长方向,薄膜整体表现为三种生长方向的晶粒镶嵌在非晶  $\text{SiN}_x$  薄膜中,如图 2(b) 所示.随着基片温度的增加,薄膜中晶粒的取向逐渐向单一化转变,在基片温度为  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时,通过对晶粒晶格常数的测量以及对选区电子衍射环半径的计算,晶粒的结晶取向转变为单一的  $(301)$  取向,如图 2(e) 所示.

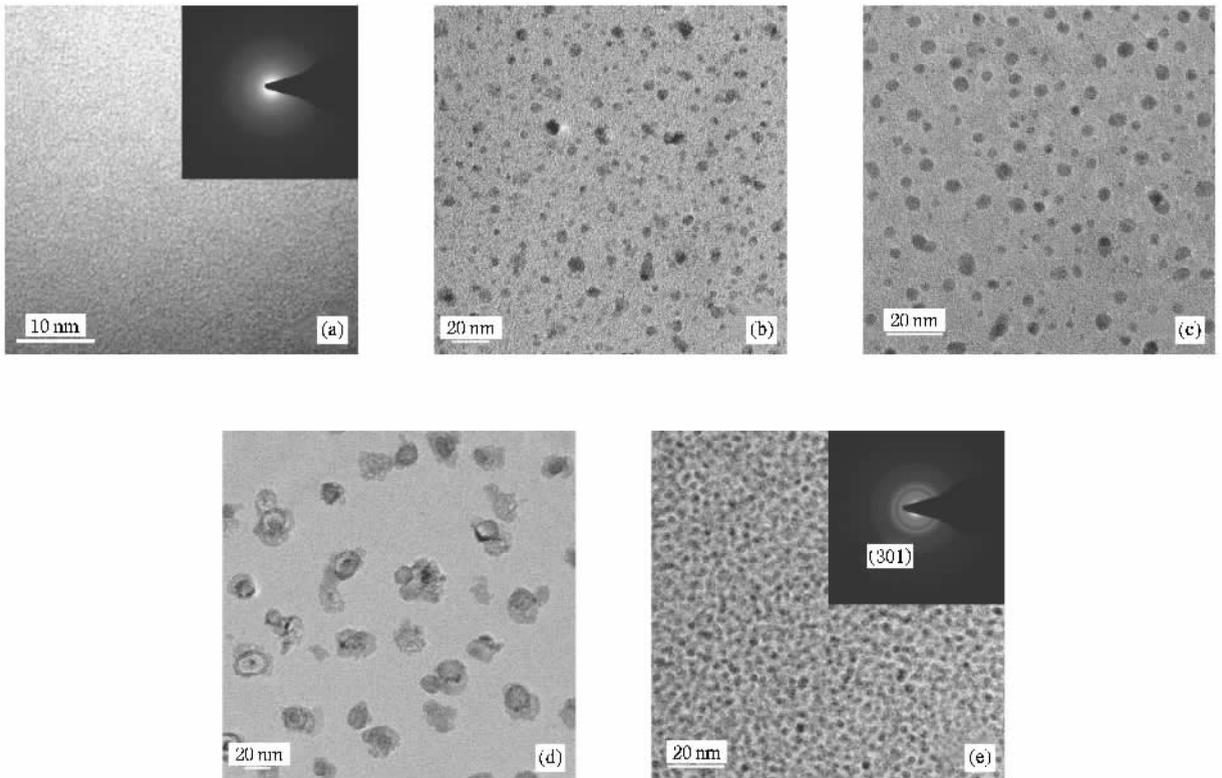


图 2 不同基片温度下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜样品的平面 TEM 图像.内插图均为选区衍射图.(a)  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (b)  $330\text{ }^\circ\text{C}$  (c)  $550\text{ }^\circ\text{C}$  (d)  $620\text{ }^\circ\text{C}$  (e)  $700\text{ }^\circ\text{C}$

薄膜结晶状态、取向、晶粒大小等随基片温度产生这种变化,原因可解释如下:在室温下沉积  $\text{SiN}_x$  薄膜,由于基片温度仅为室温,因此到达基片的 Si 粒子与 N 元素键合时随机性较大, Si 的 4 个  $\text{sp}^3$  轨道很难完全被 N 元素所饱和,形成四面体结构  $[\text{SiN}_4]^{13-15}$ ;同理, N 元素的 3 个  $\text{sp}^2$  轨道也很难完全被 Si 元素所饱和,形成平面结构  $[\text{NSi}_3]^{13-15}$ . 因

此,室温下虽然可以制备出满足  $\text{Si}_3\text{N}_4$  化学配比的  $\text{SiN}_x$  薄膜<sup>[13,14]</sup>,但其结构为由 Si—Si, Si—N 以及 N—N 等化学键组成的长程无序的无规网络结构,薄膜的整体结果为非晶态.当基片温度增加至  $330\text{ }^\circ\text{C}$  以上时,到达基片的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子束流中,能量较高的部分  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子在基片温度的作用下,在降低自身能量的过程中部分范围内形成长程有序的纳米晶

粒.但是由于基片温度并不是很高, $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子在形成晶粒的过程中随机性较大,因此薄膜中晶粒的晶体取向较分散,为多种取向的混合.同时,由于基片温度有限,因此  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子在结晶过程中,并不能完全释放自身的能量,形成对称性高且自由能低的长柱状或针状  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶体,而只能形成自由能稍高且对称性低的颗粒状  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒.根据非自发成核条件下的成核热力学理论<sup>[17]</sup>,薄膜的临界成核密度随基片温度的增加而下降,晶粒尺度随基片温度的增加而增加.在基片温度从 330 °C 增加至 620 °C 的过程中, $\text{SiN}_x$  薄膜的生长行为与薄膜生长的热力学理论是完全一致的,正如图 2(b)(c)(d)所示.然而当基片温度增加至 700 °C 时, $\text{SiN}_x$  薄膜成核密度增加且晶粒尺寸变小,这种现象无法用上述理论解释.我们认为,产生这种现象的原因,主要是由于基片温度过高时晶粒在不断长大的过程中,晶体缺陷、位错等处,在等离子体中的高能粒子轰击作用下断裂,因此大晶粒不断被破坏,形成多个晶核,进而导致薄膜成核密度增加且晶粒尺寸变小.这个结果与上述膜厚变化结论相一致,说明基片温度对  $\text{SiN}_x$  薄膜的微观结构有很大影响.通过 TEM 结果可知,在适当的基片温度下(600—700 °C),利用磁控溅射方法可以制备出纳米晶含量较高的  $\text{SiN}_x$  薄膜,这种沉积温度比 CVD 方法制备纳米晶  $\text{SiN}_x$  的沉积温度(一般为 1000 °C 以上)低,也比其他通过退火方法制备晶体  $\text{SiN}_x$  的退火温度(一般为 1350 °C 以上)低,这也是 MW-ECR PEUMS 系统制备晶体  $\text{SiN}_x$  的显著优势.

### 3.3. FT-IR 光谱分析

图 3 为在不同基片温度下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜的 FT-IR 光谱图.从图 3 可以看到,谱线在 478.28, 862.07, 2350.1  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰,它们分别对应 Si—N 反伸缩振动峰、Si—N 伸缩振动峰、C=O 伸缩振动峰.其中 C=O 伸缩振动峰主要是由样品在空气中吸附的  $\text{CO}_2$  气体所引起.从图 3 可以发现,与其他 CVD 方法制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜的红外光谱相比较,本实验的光谱在 2200 和 3400  $\text{cm}^{-1}$  处并不存在 Si—H 和 N—H 的伸缩振动峰.这表明利用本系统制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜中不含有 H 杂质,说明本方法对比其他 CVD 方法具有优势.

从图 3 还可以发现,在 50 °C 下沉积的  $\text{SiN}_x$  薄膜,其 FT-IR 谱中 862.07  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si—N 伸缩振动

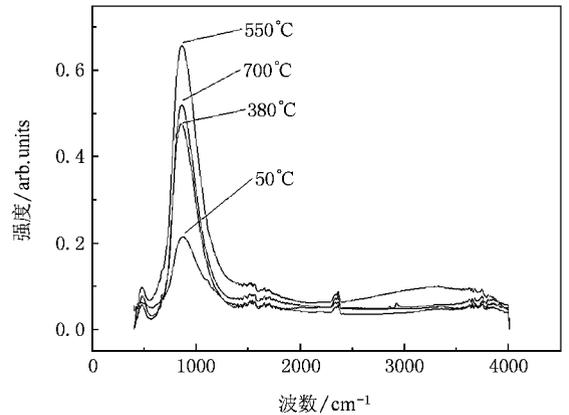


图 3 不同基片温度下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜 FT-IR 光谱

峰强度较弱.随着基片温度的增加, Si—N 伸缩振动峰强度显著增强,在 550 °C 时强度达到最大值,此后继续增加基片温度, Si—N 伸缩振动峰强度反而下降.在基片温度为 700 °C 时,其强度与基片温度为 330 °C 时的强度相近.这种现象的原因可以解释如下:首先,样品 Si—N 振动峰强度与样品的结晶程度有直接关系,对于厚度相同的样品,振动峰强度随样品结晶程度的提高而提高.其次,由于使用的是透射法进行 FT-IR 光谱测试,因此,样品 Si—N 振动峰强度与样品的厚度有关,对于结晶程度相同的样品,振动峰强度随样品厚度的增加而增加.综合这两个因素,加之以上有关  $\text{SiN}_x$  薄膜沉积速率与结晶状态的分析结果可知,在室温下沉积的样品结晶程度较差,为非晶状态,且薄膜厚度较小,因此其 Si—N 振动峰强度较弱.随着基片温度的增加,样品的结晶程度逐渐增加,且薄膜厚度逐渐增加,因此其 Si—N 振动峰强度显著提高,当基片温度为 550 °C 时,其 Si—N 振动峰强度达到最大值.此后继续增加基片温度,样品的结晶程度虽然继续增加,但是薄膜厚度变小,因此综合这两种效应,其 Si—N 振动峰强度反而下降.通过 FT-IR 谱和 TEM 的结果可知,基片温度不仅影响  $\text{SiN}_x$  薄膜的结晶状态,而且还影响其化学结构,对于化学配比相同的样品,薄膜中 Si—N 键含量随基片温度的增加而增加. FT-IR 谱的结果与 TEM 的结果相符很好,说明基片温度对  $\text{SiN}_x$  薄膜的微观结构有重要的影响.

### 3.4. 硬度

通过以上的分析可知,基片温度对  $\text{SiN}_x$  薄膜的结构有重要影响.为进一步了解基片温度对  $\text{SiN}_x$  薄

膜机械性能的影响,我们对不同基片温度下制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜进行了硬度测试,结果如图 4 所示.从图 4 中可以看出,在室温下沉积的样品,其硬度只有 18 GPa 左右,为  $\text{a-SiN}_x$  薄膜的典型硬度<sup>[18-20]</sup>.随着基片温度增加至 330 °C,样品的硬度值突然跃升至 33.18 GPa.此后再继续增加基片温度,样品的硬度值缓慢上升,在基片温度为 700 °C 时,样品的硬度达到最大值,为 36.72 GPa.

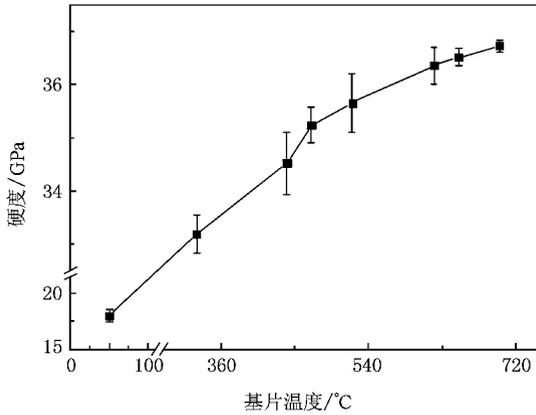


图 4  $\text{SiN}_x$  薄膜硬度随基片温度的变化

结合以上样品的 TEM 和 FT-IR 谱测试结果,我们对样品的微观结构有了一定了解,因此样品硬度随基片温度的变化趋势,我们可作如下理解:在 50 °C 温度下沉积的样品,由结构可知其硬度值为  $\text{a-Si}$ ,  $\text{a-SiN}_x$  的混合硬度,因此仅为 18 GPa 左右.当基片温度增加至 330 °C 时,由于  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶体的硬度较

高,可达 40—45 GPa 左右<sup>[21, 22]</sup>,因此样品的整体硬度值出现了明显增加,达到 33.18 GPa.继续增加基片温度,由于  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒不断增大,因此样品的硬度值继续增加.当温度增加至 700 °C 时,虽然此时样品中的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒突然变小,但同时晶粒密度明显增加,因此样品的硬度值继续保持增加趋势,达到 36.7 GPa.此结果与以上的 FT-IR 谱和 TEM 结果相一致,说明基片温度不仅对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜的结晶程度产生影响,同时对薄膜的机械性能也产生影响.

## 4. 结 论

利用 MW-ECR PEUMS 系统在不同温度下制备出具有不同微观结构及机械性能的  $\text{SiN}_x$  薄膜.利用 TEM、FT-IR 光谱仪、纳米硬度仪、轮廓仪等设备对薄膜进行了结构和性能分析,结果表明, $\text{SiN}_x$  薄膜的微观结构和机械性能强烈地依赖于沉积时的基片温度.在 50 °C 下沉积的样品,其结构为非晶态,硬度值只有 18 GPa 左右.当沉积温度增加至 330 °C 时,样品中出现  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  纳米晶,晶粒尺寸和晶粒密度随基片温度的增加分别增大和降低,在基片温度为 620 °C 时,晶粒尺寸增大至  $20 \pm 1.5$  nm 左右.继续增加基片温度至 700 °C 时,由于离子的轰击效应,导致样品中的晶粒尺寸突降至 3 nm 左右,但样品中的晶体比例继续增加,所以此时样品的硬度达到最大值,为 36.7 GPa.

- [1] Skordas S, Sirinakis G, Yu W, Wu D, Efstathiadis H, Kaloyeros A E 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, Mallée R, Fakkeldij E J M, Wolffenbuttel R F 1997 *Sens. Actuators A* **58** 149
- [4] Bustillo J M, Howe R T, Muller R S 1998 *Proc. IEEE* **86** 1552
- [5] Eaton W P, Smith J H 1997 *Smart. Mater. Struct.* **6** 530
- [6] Chen J F, Wu X Q, Wang D Q, Ding Z F, Ren Z X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1309 (in Chinese) [陈俊芳、吴先球、王德秋、丁振峰、任兆杏 1999 物理学报 **48** 1309]
- [7] Zhang G W, Long F 2001 *Semicond. Optoelectron.* **22** 201 (in Chinese) [张顾万、龙飞 2001 半导体光电 **22** 201]
- [8] Yu W, Liu L H, Hou H H, Ding X C, Han L, Fu G S 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 687 (in Chinese) [于威、刘丽辉、侯海虹、丁学成、韩理、傅广生 2003 物理学报 **52** 687]

- [9] Toivola Y, Thum J, Robert F C, Cibuzar G, Roberts K 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6915
- [10] Savall C, Bruyera J C, Stoquet J P 1995 *Thin Solid Films* **260** 174
- [11] Yota J, Hander J, Saleh A A 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 372
- [12] Vargheese K D, Rao G M 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1336
- [13] Ding W Y, Xu J, Piao Y, Li Y Q, Gao P, Deng X L, Dong C 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2332
- [14] Ding W Y, Xu J, Li Y Q, Piao Y, Gao P, Deng X L, Dong C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1363 (in Chinese) [丁万昱、徐军、李艳琴、朴勇、高鹏、邓新绿、董闯 2006 物理学报 **55** 1336]
- [15] Habermehl S 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4672
- [16] Xu D, Zhu H, Tang L J, Yang Y J, Zheng Z H, Liu X H, Taniguchi S, Shibata 1995 *Acta Metal. Sin.* **31** 164 (in Chinese) [徐东、朱宏、汤丽娟、杨云洁、郑志宏、柳襄怀、谷口滋

- 次、柴田俊夫 1995 金属学报 31 164 ]
- [ 17 ] Tang W Z 2003 *The Application, Theory and Technology of the Thin Film Production* ( Beijing : Metallurgical Industry Press ) p169 ( in Chinese ) 唐伟忠 2003 薄膜材料制备原理、技术及应用( 北京 : 冶金工业出版社 ) 第 169 页 ]
- [ 18 ] Yen B K , White R L , Waltman R J , Mathew M C , Sonobe Y , Marchon B 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8704
- [ 19 ] Vila M , Cáceres D , Prieto C 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 7868
- [ 20 ] Vila M , Prieto C , Miranzo P , Osendi M I , Ramirez R 2002 *Surf. Coat. Technol.* **151—152** 67
- [ 21 ] Chakraborty D , Mukerji J 1980 *J. Mater. Sci.* **15** 3051
- [ 22 ] Philip W , Andrey O , Rajiv K K , Aiichiro N , Priya V , Subhash S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 118

## Influences of substrate temperature on crystalline characteristics and mechanical properties of $\text{SiN}_x$ films deposited by microwave electron cyclotron resonance magnetron sputtering \*

Ding Wan-Yu<sup>1,2</sup>† Xu Jun<sup>2</sup> Lu Wen-Qi<sup>2</sup> Deng Xin-Lu<sup>2</sup> Dong Chuang<sup>2</sup>

1 † *Institute of Optoelectronic Materials and Device, School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China*

2 † *State Key Laboratory for Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*

( Received 27 November 2007 ; revised manuscript received 27 February 2008 )

### Abstract

Hydrogen-free  $\text{SiN}_x$  films were deposited at substrate temperature ranging from room temperature to 700 °C by microwave electron cyclotron resonance plasma enhanced unbalanced magnetron sputtering system. We have studied the influence of substrate temperature on the structural characteristics of deposited films including growth rate, microstructure, grain size, and hardness by using transmission electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and nano-indentation. The results indicate that the films deposited at room temperature are amorphous, and  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  grains with random epitaxial sizes appear when substrate temperature is higher than 300 °C. The  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  grain size increases with substrate temperature up to 620 °C, and then decreases at 700 °C. At 700 °C, the grains have uniform epitaxial sizes, and value of the film hardness reaches the maximum (36.7 GPa).

**Keywords :**  $\text{SiN}_x$ , magnetron sputtering, microstructure, hardness

**PACC :** 6855, 6860, 7830G

\* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50390060 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60576022, 50572012 ).

† E-mail : dwysd@djtu.edu.cn