

高温退火处理下 SiN_x 薄膜组成及键合结构变化*姜礼华 曾祥斌[†] 张笑

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2011年3月4日收到; 2011年3月30日收到修改稿)

采用等离子增强化学气相沉积法, 以氨气和硅烷为反应气体, p型单晶硅为衬底, 低温下 (200 °C) 制备了非化学计量比氮化硅 (SiN_x) 薄膜. 在 N_2 氛围中, 于 500—1100 °C 范围内对薄膜进行热退火处理. 室温下分别使用 Fourier 变换红外吸收 (FTIR) 光谱技术和 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术测量未退火以及退火处理后 SiN_x 薄膜的 Si—N, Si—H, N—H 键键合结构和 Si 2p, N 1s 电子结合能以及薄膜内 N 和 Si 原子含量比值 R 的变化. 详细讨论了不同温度退火处理下 SiN_x 薄膜的 FTIR 和 XPS 光谱演化同薄膜内 Si, N, H 原子间键合方式变化之间的关系. 通过分析 FTIR 和 XPS 光谱发现退火温度低于 800 °C 时, SiN_x 薄膜内 Si—H 和 N—H 键断裂后主要形成 Si—N 键; 当退火温度高于 800 °C 时薄膜内 Si—H 和 N—H 键断裂利于 N 元素逸出和 Si 纳米粒子的形成; 当退火温度达到 1100 °C 时 N_2 与 SiN_x 薄膜产生化学反应导致薄膜内 N 和 Si 原子含量比值 R 增加. 这些结果有助于控制高温下 SiN_x 薄膜可能产生的化学反应和优化 SiN_x 薄膜内的 Si 纳米粒子制备参数.

关键词: SiN_x 薄膜, Fourier 变换红外吸收光谱, X 射线光电子能谱, 键合结构

PACS: 68.55.-a, 68.60.Dv

1 引言

SiN_x 薄膜材料在光电子器件中已得到大量应用, 它不仅可作为集成电路中的层间绝缘层, 还可成为制作薄膜晶体管材料用来生产平板显示器件^[1]. 此外它还可作为太阳能电池的减反射膜和电池的表面钝化层以提高电池的稳定性和可靠性. 最近, 含 Si 纳米粒子 (或 Si 量子点) 的 SiN_x 薄膜发光特性被大量研究^[2,3]. 实验发现硅氮化物中的 Si 纳米粒子同硅氧化物中的 Si 纳米粒子相比在短波长范围具有更高的发光效率^[4], 并且光发射波长在整个可见光谱范围内具有连续可调性^[5], 这使它在发光二极管、光波导和光互连等光电子领域有重要运用而成为一种潜在价值较高的发光材料^[6]. 另外, 含 Si 纳米粒子的 SiN_x 薄膜材料在未来第三代高效率 Si 基量子点太阳能电池应用方面也有较高期望^[7]. 因热退火处理能简单地改变 SiN_x 薄膜的化学组成及键合结构, 所以 SiN_x 薄膜无论作为发光材料还是应用在第三代太阳能电池上, 一般

都要对其进行热退火处理以便优化薄膜结构和凝析出 Si 纳米粒子 (或 Si 量子点). 人们通常在 N_2 氛围中对 SiN_x 薄膜实施热退火处理^[8,9], 然而, 热退火处理将引起 SiN_x 薄膜键合结构和组成成分发生变化以及高温热处理下凝析出的 Si 纳米粒子可能发生氮化^[9,10]. 此外, 高温下 SiN_x 薄膜还可能存在分解现象^[11,12]. 所以详细研究 N_2 氛围中高温退火处理对非化学计量比 SiN_x 薄膜组成和键合结构的影响有助于控制高温下 SiN_x 薄膜可能产生的化学反应和优化含 Si 纳米粒子 SiN_x 薄膜制备参数. 本文在低温下 (200 °C) 通过等离子增强化学气相沉积法 (PECVD) 制备 SiN_x 薄膜. 为了凝析出 Si 纳米粒子, 于 N_2 氛围中在 500—1100 °C 温度范围内对薄膜进行热退火处理. 采用 Fourier 变换红外吸收光谱 (FTIR) 技术和 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术测量热退火处理前后含 Si 纳米粒子的 SiN_x 薄膜键合结构、化学组成、N 和 Si 原子含量比值 R 及 Si 2p 和 N 1s 电子结合能变化, 以获得在 N_2 氛围中热退火处理对 SiN_x 薄膜化学组成和键合结构的影响.

* 华中科技大学研究生创新基金 (批准号: HF07022010185) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 2010MS054) 资助的课题.

[†] E-mail: eexbzeng@163.com

2 实验方法

在传统平行板电容式 PECVD 系统中, 使用纯度高于 99.999% 的氨气和氢气稀释 10% 的硅烷作为反应气体, 采用频率为 13.56 MHz 的功率源激励等离子体辉光放电, 以直径 10 cm 的型双面抛光单晶硅晶圆为衬底制备 SiN_x 薄膜, 衬底温度为 200 °C. 硅烷和氨气流量分别保持在 60 和 50 sccm (1 sccm = 1 mL/min) 左右, 反应腔体内的压强维持在 0.8 Torr (1 Torr = 1.33×10^2 Pa) 左右, 镀膜过程中射频功率控制在 80 W 左右, 沉积时间为 40 min. 镀膜完成后, 硅晶圆被切割成若干小片以确保每片小样品退火前处于相同状态. 样品被置于充满 N_2 (纯度为 99.999%) 的石英退火炉内在 500—1100 °C 温度范围内进行热退火处理, 退火方式是每片样品从室温由退火炉直接加热至所设置的退火温度并保持 10 min, 之后断开加热电源, 于石英炉内在没有任何外加冷却措施条件下依靠自身散热冷却至室温. 采用 VG Mmultilab 型的 X 射线光电子能谱仪测量 SiN_x 薄膜样品退火处理前后 Si 2p 和 N 1s 电子结合能变化信息, XPS 测试时选用 Al $K\alpha$ X 射线源, 每条谱线的扫描步长为 0.05 eV. 采用型号为 VERTEX 70, 分辨率为 4 cm^{-1} 的 Fourier 变换显微红外光谱仪测量薄膜样品退火处理前后的红外吸收光谱以监测样品键合结构变化. 在样品光谱检测过程中, 两种光谱计的设置参数对于所有检测小样品均相同.

3 结果和讨论

3.1 FTIR 光谱测量结果与分析

测量不同温度退火下 SiN_x 薄膜 FTIR 光谱可获得样品化学键结构随热处理变化的信息. 图 1 是未退火和不同温度退火下 SiN_x 薄膜的红外吸收光谱. 谱中各峰对应薄膜中各种红外活性振动模式吸收, 470 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 Si—N 键的对称伸缩振动模式, 中心在 840 cm^{-1} 附近的吸收带为 Si—N 键的非对称伸缩振动模式, 1180 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 N—H 键的平面摇摆振动模式, 2170 cm^{-1} 附近的吸收峰为 Si—H 键的伸缩振动模式, 3350 cm^{-1} 附近的吸收峰为 N—H 键的伸缩振动模式, 以上光谱各键分布同公认结果^[6,13–15]一致. 图 2 是 Si—N(840 cm^{-1}), Si—H(2170 cm^{-1})

和 N—H(3350 cm^{-1}) 键振动模式的相对吸收峰强度随退火温度变化曲线. 不同温度退火下, 上述 Si—N, Si—H 和 N—H 键振动模式的相对吸收峰强度取值为退火后样品的 Si—N, Si—H 和 N—H 键振动模式吸收峰强度与退火前上述各键所对应的振动模式吸收峰强度的比值. 随退火温度的增加, 图 1 和图 2 示 N—H 和 Si—H 键的伸缩振动模式强度逐渐降低. 此结果表明, SiN_x 薄膜内的 H 原子随退火温度的升高不断逸出. 在 800 °C 退火后 N—H 键的伸缩振动模式已基本消失, 而 Si—H 键的伸缩振动模式在 1100 °C 退火后才完全消失且随退火温度的升高不断向高波数方向移动 (图 1 虚线所示). Si—H 键伸缩振动模式不断向高波数方向移动表明 Si—H 键能随退火温度的升高不断增加. 这主要是由于高温退火导致 N—H 和 Si—H 键断裂, 从而引起更多的 N 原子同 Si 原子结合. 这同下面将要分析的 XPS 光谱测量中 Si 2p 峰位逐渐向高能量方向移动相符合. Rinnert 等^[16] 已在 a- $\text{SiO}_x\text{:H}$ 样品中观察到当同 Si 原子结合的 O 原子数量增加时将导致 Si—H 键能增加从而越来越难于断裂. 由于在红外活性吸收方面氮化硅和氧化硅具有相似性, 由此可以推断在 SiN_x 薄膜中当同 Si 原子结合的 N 原子数量增加时亦将引起 Si—H 键能增加从而愈来愈难于断裂, 文献 [4] 对此也有相同的报道. 由上分析认为 Si—H 键能随退火温度升高而增加是导致 1100 °C 退火后 Si—H 键伸缩振动模式才完全消失的主要原因.

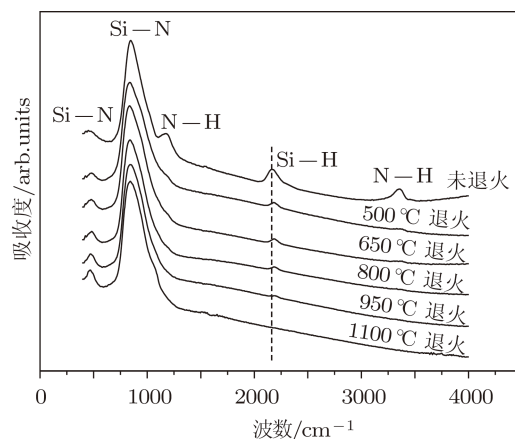


图 1 未退火和各个不同温度退火下样品的 FTIR 光谱测量图

同 Si 原子结合的 N 原子数量的增加不仅能导致 Si—H 键键能增大, 而且还可能利于 Si 纳米粒子在 SiN_x 薄膜内的形成. 这主要是由于在下面将

要分析的 XPS 光谱中出现了 N 和 Si 原子含量比值 R 随退火温度的升高不断减小的现象. 在 SiN_x 薄膜内当同 Si 原子结合的 N 原子数量增加时引起非化学计量比的 SiN_x 结构逐渐接近化学计量比的 Si_3N_4 结构^[4], 再加之薄膜内的 N 和 Si 原子含量比值 R 不断减小, 这样易引起 Si 纳米粒子从 SiN_x 基质中析出. 除此之外, Si—H 键的断裂也易促进 Si 纳米粒子的形成, 这主要是由于退火温度的增加将导致 Si—H 键分解, 进而引起越来越多的 Si 原子产生悬挂键, Si 原子悬挂键的增加利于 Si 纳米粒子凝结核的形成和 Si 纳米粒子的析出和增加^[4,13]. Si 纳米粒子的形成我们已在文献^[17]中做了充分论述并在下面 XPS 光谱分析中将做进一步论证.

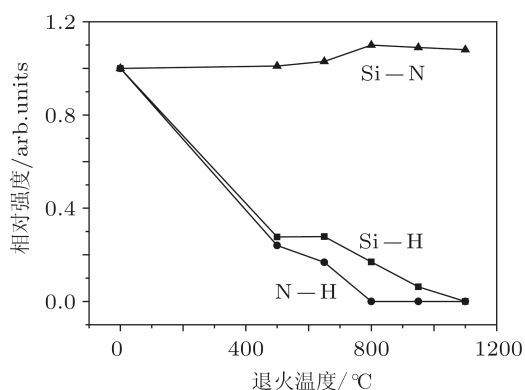


图2 Si—N, Si—H 及 N—H 键振动模式相对吸收峰强度随退火温度变化曲线

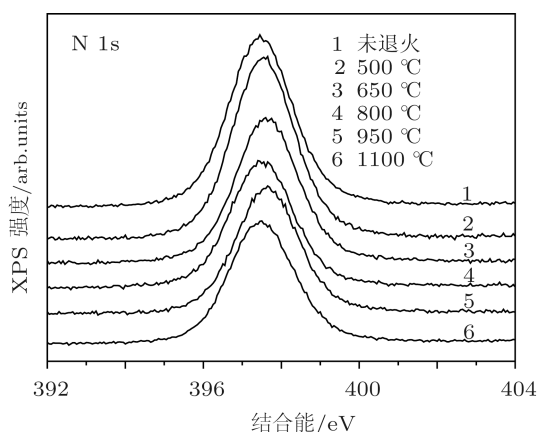
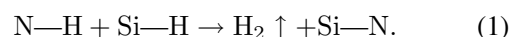


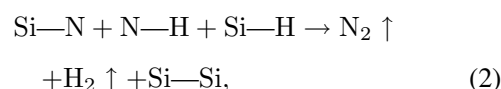
图3 未退火和不同温度退火下样品的 N 1s 的 XPS 光谱图

对于 Si—N 键的非对称伸缩振动模式, 由图 2 可发现, 当退火温度低于 800 °C 时其强度随退火温度的升高而增加, 800 °C 以上时其强度随退火温度的升高缓慢下降. Si—N 非对称伸缩振动模式强度增加主要归因于 Si, N 原子从 Si—H 和 N—H 断裂后发生重新组合形成 Si—N 键, 并且可通过如下化

学反应式进行简单解释^[18]:



在 800 °C 以上其强度随退火温度的升高有下降的趋势可能源于高温退火下 SiN_x 薄膜发生了分解反应. 如下化学反应式^[19]可对 SiN_x 薄膜的分解进行简单说明:



(2) 式也表明在 SiN_x 薄膜发生分解的同时也有助于 Si 纳米粒子的形成. 高温下 SiN_x 薄膜发生分解的现象在下面 XPS 光谱分析中可进一步得到证实. 一般情况下, FTIR 光谱对表征 SiN_x 薄膜中的 H 键演变非常敏感, 然而 FTIR 测量却不能精确给出 Si, N 原子的键合结构变化和 Si 纳米粒子形成的信息. 下面将通过 XPS 光谱分析讨论不同温度热退火处理后 SiN_x 薄膜组成成分和 Si, N 原子的具体键合结构变化.

3.2 XPS 光谱测量结果与分析

测量 XPS 光谱可以用来分析 SiN_x 薄膜退火前后的元素组成和键合状态. 图 3 和 4 分别给出的是 SiN_x 薄膜表面处 N 1s 和 Si 2p 电子结合能谱线. 从这两图可以发现 N 1s 和 Si 2p 峰位具有较好的对称性, 这表明 N 和 Si 两元素在 XPS 光谱中具有很好的单成分结构. 另外, 为清晰地显示 SiN_x 薄膜内 Si 2p 和 N 1s 电子结合能随退火温度的变化, 图 5 还给出了 Si 2p 和 N 1s 电子结合能峰位值随退火温度变化曲线图.

对于 N 1s 峰位, 由图 3 和 5 可发现 N 1s 电子结合能谱线的峰位在整个退火温度范围内一直在 397.5—397.6 eV 之间变化, 这同文献^[15]给出的 N 1s 峰位值 $397.7 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ 相符合. 另外, N 1s 图谱中并未出现 SiN_x 薄膜氧化后常出现的 $(\text{Si—})_2\text{N—O}$ (399.7 eV) 和 $\text{Si—N}(\text{—O})_2$ (402.8 eV) 所对应的 N 1s 峰^[15], 以上说明 SiN_x 薄膜样品内的 N 原子主要与 Si 原子结合, 其退火前后 Si, N 化学键受氧元素的影响很弱.

对于 Si 2p 峰位, 由图 4 和图 5 可看到除退火温度为 1100 °C 以外, 随退火温度的增加 Si 2p 电子结合能峰位逐渐向高能量方向移动. 当退火温度达到 950 °C 时, Si 2p 峰位移到最大值 102.5 eV 处.

Kärcher 等^[20]研究发现纯 a-Si 薄膜中 Si⁰ 的 Si 2p 峰位约位于 99.6 eV, 纯 Si₃N₄ 薄膜中 Si⁴⁺ 的 Si 2p 峰位约位于 102.6 eV, 当 Si 2p 电子结合能峰位处于 99.6—102.6 eV 之间时 SiN_x 为亚硅氮化物结构. 以上表明随退火温度的升高非化学计量比的 SiN_x 结构逐渐靠近化学计量比的 Si₃N₄ 结构. 此结论可通过随机键合模型 (random bonding model, 简记为 RBM) 做进一步论证. RBM 模型^[4] 基于统计规律把 a-SiN_x 网络看作 Si—Si_{4-n}N_n (n = 0, 1, 2, 3, 或 4) 五种成分的一种统计分布. 在这个模型中, 每个 Si 2p 电子结合能谱线均由一个唯一且较宽的峰组成. 随 n 值的上升, Si 2p 峰位逐渐向高能量方向移动, 从图 4 和图 5 很易发现随退火温度的增加 Si 2p 峰位逐渐向高能量方向移动. 根据 RBM 模型, 这说明随退火温度的升高同 Si 原子结合的 N 原子数目不断增加从而引起 Si 2p 峰位逐渐向高能量方向移动. 当较多的 N 原子同 Si 原子结合后将引起 Si—H 键能增加^[4], 这点可从图 1 中热退火处理后 Si—H 键向高波数方向移动的现象中得到证实. 以上分析表明本实验制备的这种 SiN_x 薄膜化学键合状态随不同温度的热处理变化可采用 RBM 模型进行解释, 并且这种解释同 FTIR 光谱分析结果是一致的.

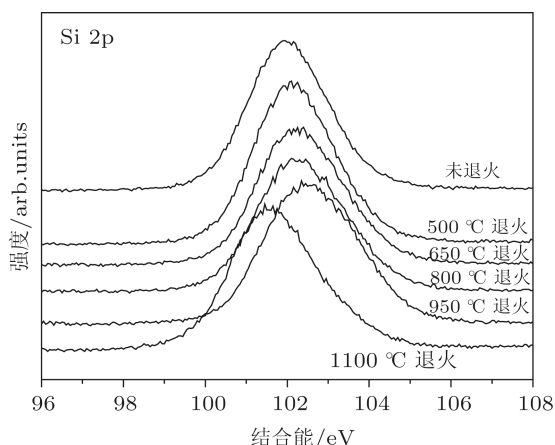


图 4 未退火和不同温度退火下样品的 Si 2p 的 XPS 光谱图

然而, 当退火温度达到 1100 °C 时, Si 2p 峰位未继续向高能量方向移动, 反而降低至 101.6 eV 处, 这种变化是由于在高温退火下 Si—N 断裂导致同 Si 原子结合的 N 原子数量减少, 即 SiN_x 薄膜分解所引起, 同时下面将要讨论的 N₂ 与 SiN_x 薄膜发生化学反应的现象也将导致 Si 2p 峰向低能方

向移动. 在高温退火下 SiN_x 薄膜内 Si—N 键断裂导致 N 原子逸出且伴随 Si 纳米粒子析出的现象已在 FTIR 光谱分析中进行了初步判断并且用 (2) 式进行了很好的解释. 为再次论证此分析的正确性, 采用如下表达式^[21] 计算了薄膜内 N 原子和 Si 原子比 R, 并通过 R 对 SiN_x 薄膜组成和键合结构随退火温度的变化做进一步分析.

$$R = \frac{A_N S_{Si}}{A_{Si} S_N}, \quad (3)$$

(3) 式中 A_N 和 A_{Si} 分别代表 N 1s 和 Si 2p 结合能谱线在 XPS 光谱中的峰面积, S_{Si} 和 S_N 分别代表 Si 和 N 元素的灵敏度因子, 其值分别取为 0.817 和 1.8. 薄膜内 N 原子和 Si 原子含量比值 R 随退火温度的变化如图 6 所示. 从图 6 可发现 R 随退火温度的升高不断减小, 950 °C 时达到最小值, 而 1100 °C 退火后 R 值又开始增加. R 随退火温度的升高而减小说明 SiN_x 薄膜内 N 原子含量经退火后不断减少以及化学反应 (2) 式经退火后便开始发生. 这同 FTIR 光谱中退火温度高于 800 °C 以后 Si—N 键非对称伸缩振动模式强度不断减小相一致. 然而, 退火温度低于 800 °C 时 Si—N 非对称伸缩振动模式强度随退火温度升高而不断增加, 这是由于尽管化学反应 (2) 式在薄膜退火后开始发生, 但当退火温度低于 800 °C 时化学反应式 (1) 却占主导地位, 由此导致 Si—N 键强度增加; 当退火温度高于 800 °C 时化学反应 (2) 式占主导地位, 因此引起 Si—N 键强度减小. 以上分析表明, 退火温度低于 800 °C 时 SiN_x 薄膜内 Si—H 和 N—H 键断裂后主要形成 Si—N 键; 当退火温度高于 800 °C 时薄膜内 Si—H 和 N—H 键断裂利于 N 元素逸出和 Si 纳米粒子的形成. 虽然我们已以其他方式证明了 Si 纳米粒子的存在^[17], 但是 XPS 光谱中并没有明显的与 Si 纳米粒子相关的 Si 2p 电子结合能信号. 这可能是由于在 SiN_x 薄膜内的 Si 纳米粒子含量较低从而导致其对应的 Si 2p 峰强信号较弱. 文献 [22,23] 亦发现当基质中 Si 纳米粒子含量较低时, 尽管有 Si 纳米粒子的存在, 但 XPS 光谱测量并不能给出明显的与 Si 纳米粒子相关的 Si 2p 结合能谱线.

当退火温度为 1100 °C 时 R 值又开始上升, 这表明 SiN_x 薄膜内 N 原子含量经 1100 °C 退火后不减反增. 众所周知, 由于 SiN_x 薄膜为非化学计量比结构, 薄膜内形成的 Si 粒子存在大量悬挂键. 这样,

在 N_2 氛围中高温退火下 N 原子便可进入到薄膜内并与 Si 悬挂键发生以下化学反应^[21], 并产生新的 Si—N 键从而导致 R 值上升:

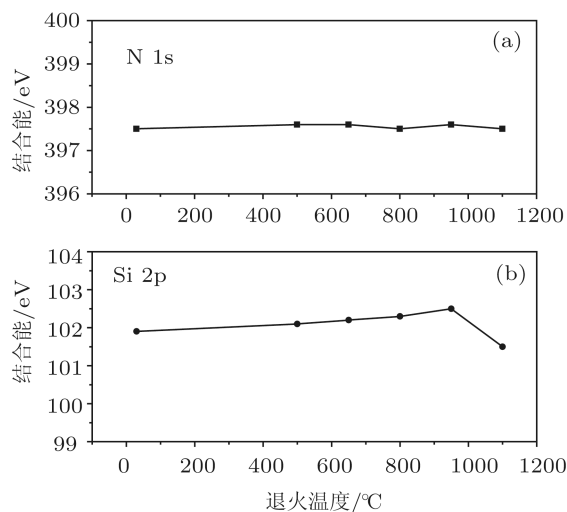


图5 N 1s 和 Si 2p XPS 光谱峰位随退火温度变化曲线
(a) N 1s; (b) Si 2p

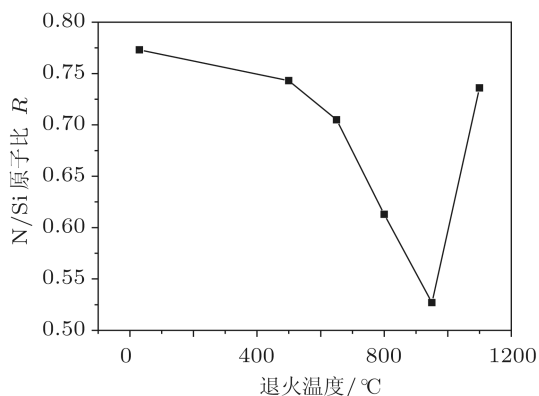


图6 SiN_x 薄膜内 N, Si 原子比随退火温度变化曲线

此外, SiN_x 薄膜内的 Si 粒子在高温下可能发生氮化亦能引起 R 值的上升. SiN_x 薄膜内的 Si 粒子在高温下发生氮化的现象文献 [9], [10] 和 [24] 有所报道, 但未做氮化机理分析. 本文实验中发现退火温度越高样品于退火炉内自然冷却至室温所需时间越长, 样品被 $1100^\circ C$ 高温退火后在无任

外加冷却措施的情况下, 其冷却至室温所需的时间约为 20 h. 虽然本文未对 Si 粒子氮化做进一步深入分析, 但认为 Si 粒子氮化同 N_2 氛围中短时高温退火有一定关系, 这将在未来工作中做进一步分析论证.

4 结论

以氨气和硅烷为工作气体, p 型单晶硅为衬底, 利用 PECVD 法低温制备了非化学计量比 SiN_x 薄膜, 并于 $500\text{—}1100^\circ C$ 温度范围内对样品实施热退火处理. 采用 FTIR 光谱技术和 XPS 光谱技术分析不同热退火处理对 SiN_x 薄膜化学组成及键合结构的影响. FTIR 光谱显示 N—H 键的伸缩振动模式经 $800^\circ C$ 高温退火后已很难探测. 此外, 随退火温度的升高 Si—H 键的伸缩振动模式逐渐向高波数方向移动并于 $1100^\circ C$ 退火后消失, Si—N 键非对称伸缩振动模式强度在 $800^\circ C$ 退火以前随温度升高逐渐增强, 之后趋于减小. 采用 XPS 光谱技术测量了不同温度退火下 SiN_x 薄膜的 Si 2p 和 N 1s 电子结合能谱线, 随退火温度的升高 Si 2p 电子峰位逐渐向高能量方向移动. 这一结果同 FTIR 光谱中 Si—N, Si—H 及 N—H 键随退火温度升高的演化结果相符合. 在不同温度的热处理下 N 1s 峰位一直处于 $397.5\text{—}397.6$ eV 之间. 使用随机键合模型分析了 SiN_x 薄膜在高温退火下薄膜化学组成及键合结构变化机理, 把不同温度热处理下 SiN_x 薄膜的 FTIR 和 XPS 光谱变化主要归因于薄膜内 N, Si 和 H 原子间键合结构的改变. 分析实验结果发现当退火温度低于 $800^\circ C$ 时 SiN_x 薄膜内 Si—H 和 N—H 键断裂后主要形成 Si—N 键; 当退火温度高于 $800^\circ C$ 时薄膜内 Si—H 和 N—H 键断裂利于 N 元素逸出和 Si 纳米粒子的形成; 当退火温度达到 $1100^\circ C$ 时 N_2 与 SiN_x 薄膜产生化学反应导致薄膜内 N 和 Si 原子含量比值 R 增加. 本工作有助于控制高温退火下 SiN_x 薄膜可能产生的化学反应和优化 SiN_x 薄膜中 Si 纳米粒子的制备参数.

- [1] Warren W L, Lenahan P M, Kanicki J 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 2220
 [2] Rezgui B, Sibai A, Nychporuk T, Lemiti M, Bremond G 2009 *J. Luminescence* **129** 1744
 [3] Huang R, Wang D Q, Song J, Ding H L, Wang X, Guo Y Q, Chen

- K J, Xu J, Li W, Ma Z Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5823 (in Chinese) [黄锐, 王旦清, 宋捷, 丁宏林, 王祥, 郭艳青, 陈坤基, 徐骏, 李伟, 马忠元 2010 物理学报 **59** 5823]
 [4] Molinari M, Rinnert H, Vergnat M 2007 *J. Appl. Phys.* **101**

- 123532
- [5] Wang M H, Li D S, Yuan Z Z, Yang D R, Que D L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 131903
- [6] Kim B H, Cho C H, Kim T W, Park N M, Sung G U 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 091908
- [7] Gourbilleau F, Dufour C, Rezgui B, Brémond G 2009 *Mater. Sci. Eng. B* **159–160** 70
- [8] Wang Y Q, Wang Y G, Cao L, Cao Z X 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3474
- [9] Benami A, Santana G, Ortiz A, Ponce A, Romeu D, Aguilar-Hernandez J, Contreras-Puente G, Alonso J C 2007 *Nanotechnology* **18** 155704
- [10] Kang Z T, Arnold B, Summers C J, Wagner B K 2006 *Nanotechnology* **17** 4477
- [11] Kim B H, Davis R F, Park S J 2010 *Thin Solid Films* **S18** 1744
- [12] Parsons G N, Souk J H, Batey J 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 1553
- [13] Panchal A K, Solanki C S 2009 *Thin Solid Films* **517** 3488
- [14] Rezgui B, Sibai A, Nychporuk T, Lemiti M, Bremond G 2009 *J. Vac. Sci. Technol. B* **27** 2238
- [15] Dong H P, Huang R, Wang D Q, Chen J K, Li W, Ma Z Y, Xu J, Huang X F 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4147
- [16] Rinnert H, Vergnat M, Marchal G, Burneau A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3157
- [17] Jiang L H, Zeng X B, Zhang X 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 2187
- [18] Hao H L, Wu L K, Shen W Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 121922
- [19] Martinez F L, Martil I, Gonzalez-Diaz G, Selle B, Sieber I 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **227–230** 523
- [20] Kärcher R, Ley L, Johnson R L 1984 *Phys. Rev. B* **30** 1896
- [21] Chang G R, Ma F, Ma D Y, Xu K W 2010 *Nanotechnology* **21** 465605
- [22] Hao H L, Shen W Z 2008 *Nanotechnology* **19** 455704
- [23] Gautam D, Koyanagi E, Uchino T 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 073517
- [24] Wilkinson A R, Elliman R G 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 4018

The variations in composition and bonding configuration of SiN_x film under high annealing temperature treatment*

Jiang Li-Hua Zeng Xiang-Bin[†] Zhang Xiao

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 4 March 2011; revised manuscript received 30 March 2011)

Abstract

Non-stoichiometric silicon nitride (SiN_x) thin films are deposited on p-type crystalline silicon substrates at low temperature (200 °C) using ammonia and silane mixtures by plasma enhanced chemical vapor deposition. The evolutions of Si—N, Si—H and N—H bonding configurations, the variations of Si 2p and N 1s electron binding energy and the ratio R of nitrogen to silicon atoms in SiN_x films annealed at temperature in a range of 500—1100 °C are investigated at room temperature by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The relationship between the evolutions of FTIR and XPS spectroscopy of the samples at different annealing temperatures and the variations of bonding configurations of Si, N and H atoms is discussed in detail. According to the arguments about FTIR and XPS spectroscopy we conclude that when the annealing temperature is lower than 800 °C, the breakings of Si—H and N—H bonds in the SiN_x films lead mainly to the formation of Si—N bonds; when the annealing temperature is higher than 800 °C, the breakings of Si—H and N—H bonds are conducive to the effusion of N atoms and the formation of silicon nanoparticles; when the annealing temperature equals 1100 °C, the N_2 react on the SiN_x films to cause the ratio R of nitrogen to silicon atoms to increase. These results are useful for controlling the probable chemical reaction in SiN_x films under high annealing temperatures and optimizing the fabrication parameters of silicon nanoparticles embedded in SiN_x films.

Keywords: SiN_x film, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, bonding configurations

PACS: 68.55.—a, 68.60.Dv

* Project supported by Huazhong University of Science and Technology Graduates' Innovation Fund, China (Grant No. HF07022010185), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2010MS054).

[†] E-mail: eexbzeng@163.com