

微波 ECR 磁控溅射制备 SiN_x 薄膜的 XPS 结构研究^{*}

丁万昱^{1,2)†} 徐 军²⁾ 陆文琪²⁾ 邓新绿²⁾ 董 闯²⁾

1) 大连交通大学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)

(2008 年 8 月 5 日收到, 2008 年 11 月 24 日收到修改稿)

利用微波电子回旋共振等离子体增强非平衡磁控溅射法在不同 N_2 流量下制备无氢 SiN_x 薄膜. 通过 X 光电子能谱、纳米硬度仪等表征技术, 研究了不同 N_2 流量下制备的 SiN_x 薄膜的化学键结构、化学键含量、元素配比及各元素沿深度分布. 研究结果表明, N_2 流量是影响 SiN_x 薄膜化学键结构、元素配比、元素沿深度分布等性质的主要因素. 在 N_2 流量为 1 sccm 的条件下制备的 SiN_x 薄膜呈富 Si 态, 在 N_2 流量为 2 sccm 的条件下制备的 SiN_x 薄膜中 Si—N 键含量最高, 可达到 94.8%, 化学吸附主要发生在薄膜表面, 同时薄膜具有较好的机械性能, 硬度值可达到 22.9 GPa. 在 N_2 流量为 20 sccm 条件下制备的 SiN_x 薄膜, 薄膜表面含有 46.8% 的 N—Si—O 键及 18.6% 的 Si—O 键结构, 薄膜内部含有 36.8% 的 N—Si—O 键及 12.5% 的 Si—O 键结构, 表明薄膜结构疏松, 在空气中易被氧化, 化学吸附在薄膜表面及内部同时发生, 因此薄膜具有较差的机械性能, 硬度值仅为 12 GPa.

关键词: SiN_x , 磁控溅射, XPS, 化学键结构

PACC: 6855, 6860, 3365C, 3110

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、耐高温、抗腐蚀、导热性与绝缘性好等优点, 因而在微机械系统、微电子系统、材料表面改性等诸多领域都得到广泛的应用^[1-5]. 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(chemical vapor deposition, CVD)法^[5-15]. 但是, 由于制备原料中含有大量的 H 等杂质元素, 因此 CVD 方法制备的 SiN_x 薄膜中不可避免地含有部分 Si—H 键、N—H 键等杂质结构^[6-11], 进而影响 SiN_x 薄膜的性质. 由于 CVD 技术存在上述问题, 科研人员开发出以纯净的单晶 Si 为靶材, N_2 , Ar 为工作气体的物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)方法, 以制备无氢 SiN_x 薄膜^[16-21], 扩展 SiN_x 薄膜的应用范围. 目前, PVD 方法已经成为人们制备无氢 SiN_x 薄膜的首选方法. 但由于 PVD 技术中存在 N_2 , Si 反应不均匀的情况, 如靶中毒等, 导致沉积的 SiN_x 薄膜存在成分不均匀现象, 因此也影响了 SiN_x

薄膜的机械性能(如硬度、致密性等). 所以, 研究如何利用 PVD 方法制备成分均一的 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, 在制备 SiN_x 薄膜方面受到人们的广泛关注^[16-20]. 然而, 在反应磁控溅射过程中涉及较多的实验参数, 实验工艺相对复杂, 使得人们对 SiN_x 薄膜的生长行为、元素配比、成分均匀性等了解还不够深入. 目前采用反应磁控溅射方法制备的 SiN_x 薄膜基本为非晶态, 在溅射气压、工作气体比例、放电功率、靶基距等众多工艺参数中, 我们发现 N_2 流量对 SiN_x 薄膜的化学结构起着至关重要的作用, 并决定着 SiN_x 薄膜元素配比、成分均匀性及其机械性能. 本文主要利用 X 光电子能谱(XPS)、纳米硬度仪等表征技术, 研究了 N_2 流量对 SiN_x 薄膜化学键结构、元素配比、成分均匀性以及机械性能的影响, 并探讨了它们之间的关系.

2. 实 验

本文利用大连理工大学三束材料改性国家重点

^{*} 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

实验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系统(microwave electron cyclotron resonance plasma enhanced unbalance magnetron sputtering, MW-ECR PEUMS)在不同 N_2 流量条件下制备 SiN_x 薄膜,以研究 N_2 流量对 SiN_x 薄膜化学键结构、元素配比、成分均匀性以及机械性能的影响. 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相关文献^[17-19].

实验中基片材料采用经过单面抛光处理的(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 N_2 吹干,并快速固定在载物台上.沉积前先利用 Ar^+ 对连有 -400 V 射频偏压的基片进行溅射清洗(Ar 流量为 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 10 min)以去除单晶 Si 基片表面的自然氧化层.溅射靶材选取纯度为 99.99% 的单晶 Si 靶,工作气体为高纯 N_2 (99.999%)和高纯 Ar (99.999%),本底真空为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,微波功率为 850 W, Si 靶溅射功率为 350 W, Ar 气流量为 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流量为 $1-20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

本实验通过改变 N_2 流量($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, sccm)制备出具有不同成分、结构的 SiN_x 薄膜.利用英国 VG 公司 MKII 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 MTS 公司 MTS XP 型纳米硬度仪等设备分析薄膜的成分、结构、元素配比及机械性质等.

3. 结果与讨论

3.1. 表面成分分析

为研究 N_2 流量对 SiN_x 薄膜的成分与结构的影响,我们对薄膜进行了 XPS 检测.由于本实验是在半导体基片上(Si 基片)生长的绝缘薄膜(SiN_x 薄膜)因此样品整体导电性能不好,经 X 射线辐照后,其表面会产生一定的电荷积累(主要是正电荷).样品表面电荷累积相当于给从表面出射的自由光电子增加了一定的额外电压,使得测得的结合能比正常值要高.因此在实际的 XPS 分析中,我们采用内标法进行校准,即用真空系统中最常见的有机污染碳的 C 1s 的结合能为 284.6 eV 进行校准^[22-26].

图 1 给出了校准后的 SiN_x 薄膜表面 XPS 全元素谱线,从图中我们可以看出,薄膜表面以 Si, N 为主要元素,此外,还含有一定量的 O 元素,以及少量的 Ar, C 等元素和微量的 Fe 元素.其中微量的 Fe 元

素来源于溅射靶的不锈钢靶罩以及真空室不锈钢器壁,少量的 Ar 元素来源于溅射气体中包熔的 Ar 原子,少量的 C 元素来源于样品在大气中吸附的有机物污染及 CO_2 污染及真空系统中的有机污染碳.一定量的 O 元素来源有二,其一为本底真空中含有的少量 O_2 等杂质;其二为样品在大气中吸附的 O 污染.后文会详细论述薄膜中 O 元素的来源,此处先不做分析.

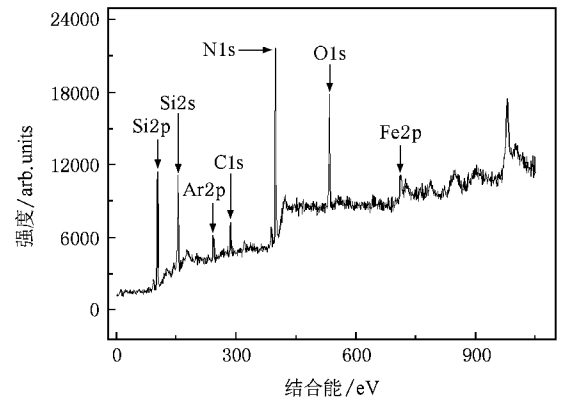


图 1 N_2 流量为 2 sccm 时制备的 SiN_x 薄膜表面 XPS 全谱

为定量分析薄膜表面 Si, N 元素的化学状态及化学配比,我们对薄膜表面 Si 2p 的谱峰进行高分辨 XPS 测试.所得 Si 2p 高分辨 XPS 谱线半高宽显示,薄膜表面的 Si 元素并非由单一化合态构成,而是由多种化合态复合而成.我们将 Si 2p 的高分辨 XPS 谱进行解谱,发现在 99.5, 101.9 和 103.4 eV 处存在三个高斯峰,分别对应 Si—Si 键结构、Si—N 键结构和 Si—O 键结构^[24],如图 2(a)所示.通过解谱,我们可以计算出各个键结构所对应的积分面积,即可得出 Si 元素各种化合态的相对原子百分比含量.同样,通过计算 N 1s 高分辨 XPS 谱峰所对应的积分面积,并利用 XPS 手册中 Si, N 的灵敏度因子分别对 Si, N 谱峰的积分面积进行校正,即可得薄膜中结合为 Si—N 键的 N, Si 原子的配比关系,具体配比关系可通过下式计算

$$\frac{n_N}{n_{Si}} = \frac{I_N/S_N}{I_{Si}/S_{Si}}, \quad (1)$$

式中 n_N , n_{Si} 分别为结合为 Si—N 键的 N, Si 原子比例; I_N 为 N 1s 谱峰积分面积; I_{Si} 为形成 Si—N 键结构的 Si 2p 谱峰积分面积; S_N , S_{Si} 分别为 N, Si 元素灵敏度因子,具体计算结果如表 1 所示.

图 2 同时给出了不同 N_2 流量下制备的 SiN_x 薄膜表面 Si 2p 高分辨 XPS 解谱曲线.通过比较我们可以发现,在 N_2 流量较小时(1 sccm), SiN_x 薄膜表面

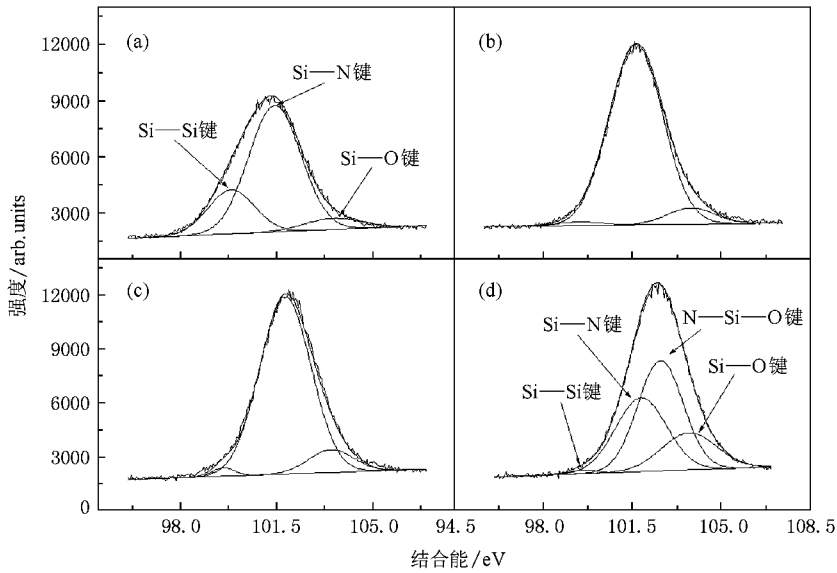


图2 不同 N_2 流量下制备的 SiN_x 薄膜表面 Si 2p 解谱图 N_2 流量分别为 (a) 1 sccm (b) 2 sccm, (c) 3 sccm (d) 20 sccm

Si—Si 键结构相对含量较高,达到 22.3%,并且 Si—N 键结构中 N/Si 原子比例偏小,薄膜表面呈现富 Si 态,如表 1 所示.随着 N_2 流量的增加, SiN_x 薄膜表面 Si—Si 键结构相对含量减少,导致薄膜表面 Si—N 键结构相对含量增加,在 N_2 流量为 2 sccm 时,薄膜表面的 Si—N 键结构相对含量达到最大值,为 91.3%.并且此时通过 (1) 式计算可得,薄膜中 Si—N 键的 N/Si 原子比例为 1.33,与 Si_3N_4 的化学配比相符合,如表 1 所示.此时的薄膜也显示出了标准的 Si_3N_4 红外光谱图像^[17,18],以及最好的机械性质(详见后文).继续增加 N_2 流量,薄膜表面 Si—O 键结构相对含量增加,当 N_2 流量为 20 sccm 时,由于 N 元

素含量的增加,已经不能仅用三个高斯峰拟合曲线,解谱时需在 102.6 eV 处增加第四个高斯峰,通过 XPS 手册可知此峰为 R_2SiO 结构,多余的 N 原子形成 N—Si—O 键结构^[24,27].此时薄膜表面 Si—N 键结构相对含量降至 34.5%,而 Si—O 键和 R_2SiO 结构相对含量增加至 64.6%,超过 Si—N 键含量,薄膜表面 Si—N 键中 N/Si 原子比例也增加至 1.82,薄膜表面为富 N 结构.由于薄膜结构的转变,其红外光谱及机械性质也相应由以 Si—N 键结构为主逐渐转变为以 SiO_2 及 R_2SiO 结构为主^[17,18].但是薄膜中 SiO_2 及 R_2SiO 结构含量如此之高,其中 O 的来源,在后文中会作详细讨论^[26].

表 1 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 原子比例

N_2 流量/sccm	Si—Si 键	Si—N 键	Si—O 键/N—Si—O 键	N/Si
1	(22.3 ± 0.83)%	(71.0 ± 0.34)%	(6.7 ± 1.15)%	1.19 ± 0.013
2	(1.5 ± 0.75)%	(91.3 ± 0.31)%	(7.2 ± 0.95)%	1.33 ± 0.015
3	(1.7 ± 0.57)%	(88.1 ± 0.36)%	(10.0 ± 0.97)%	1.34 ± 0.015
8	(1.7 ± 0.49)%	(86.1 ± 1.05)%	(12.2 ± 0.93)%	1.38 ± 0.013
20	(0.9 ± 0.34)%	(34.5 ± 0.62)%	(64.6 ± 0.37)%	1.82 ± 0.024

XPS 结果证明了在 SiN_x 薄膜的沉积过程中, N_2 流量是影响 SiN_x 薄膜化学键结构、元素配比的主要因素.在高 N_2 流量下,由于靶中毒引起空间等离子体中 Si 元素密度降低^[17-19,26],进而导致薄膜中 Si—N 键结构减少而 Si—O 键结构增加,影响薄膜的化

学配比,并最终影响薄膜的性能.

3.2. 成分沿深度分析

由于 XPS 是一种表面分析技术,其信息深度只有 3 nm 左右,因此在测试薄膜表面元素信息时,非

常容易受到表面污染的影响,例如,样品表面的有机C污染、样品表面在大气中产生的O吸附污染等.为避免由于表面污染所导致的测试误差,利用XPS系统自带的 Ar^+ 枪定量刻蚀一定厚度的表面层,然后再用XPS分析薄膜不同深度处成分,以获得元素成分沿深度方向的分布图.图3为 N_2 流量为2 sccm条件下制备的 SiN_x 薄膜不同深度处XPS全谱图.从图中我们可以看出,在薄膜表面,除了主要的Si、N两种元素的谱峰强度较强外,C、O两种元素的谱峰强度也较强,表明薄膜表面除主要含有Si、N外,C、O含量也较高.随着刻蚀深度的增加,Si、N两种元素

的谱峰强度没有发生明显的变化,但是C、O两种元素的谱峰强度却急剧下降,表明薄膜中Si、N两种元素含量基本不随深度变化,而C、O两种元素含量随着深度变化急剧减少.在薄膜表面40 nm深处,C、O两种元素的谱峰强度几乎为0,表明薄膜此处C、O含量非常低.综合图3的分析结果我们可知,C、O两种元素,尤其是O元素,主要集中在薄膜表面,表明这两种元素主要是由于后期样品表面吸附的污染物所致,并非在薄膜沉积过程中形成.形成这种表面污染主要是薄膜样品暴露在大气中,样品表面吸附的 O_2 、 CO_2 、 H_2O 及有机物等杂质所致.

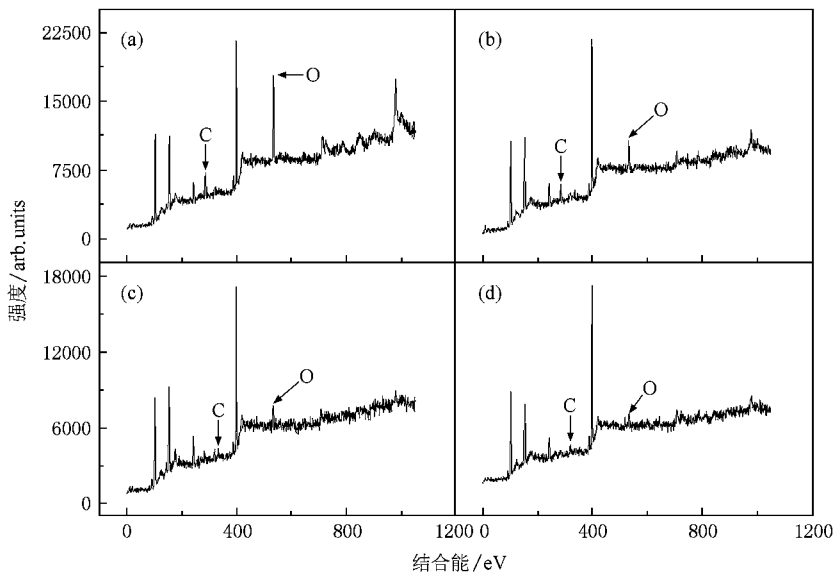


图3 N_2 流量为2 sccm时制备的 SiN_x 薄膜各元素沿深度分布 (a)表面 (b)6 nm (c)20 nm (d)40 nm

众所周知,薄膜表面吸附杂质一般都为物理吸附,杂质并不与薄膜材料发生化学反应.但是由于O元素的活泼性很强,其在室温下就可以与其他元素发生反应,因此, SiN_x 薄膜表面物理吸附的 O_2 部分会与薄膜元素发生化学反应,形成化学吸附.表2给出了 SiN_x 薄膜不同深度处各结构相对含量及Si—N键结构中的N/Si原子比例(N_2 流量为2 sccm).从表2中我们可以看出,在薄膜表面Si—N键含量为91.3%,略低于薄膜内部(94.8%),而薄膜表面Si—O键含量为7.2%,略高于薄膜内部(3.7%),Si—Si键含量基本不变.但是Si—N键、Si—O键含量变化仅在3%—4%范围内,这种变化主要是由于薄膜表面Si—N键中有微量的Si不饱和键,即Si悬垂键(Si—键)所造成.由晶体结构知识可知,Si原子在与N原子键合成Si—N键时,Si的外层电子轨道杂化

为4个 sp^3 轨道,即4个 sp^3 键.在与N原子充分反应时,可以与4个N原子结合,形成4个Si—N键,此时Si原子的外层电子为饱和状态.但是在薄膜表面,由于离子轰击效应,会有微量的Si—N键被破坏,形成Si—键.由于O元素的活泼性很强,这些Si—键在常温下就可以被O元素所氧化,形成Si—O键.正是由于这种原因,导致薄膜表面的Si—N键略有减少,而Si—O键略有增加.但是由于Si—N键被破坏的量很小,所以对整个表层的Si—N键中N/Si原子比例并不会造成影响,其N/Si原子比例仍为1.33,符合 Si_3N_4 的化学配比.由于此时 SiN_x 薄膜结构比较致密,只有微量的表面吸附O与薄膜表面Si—键发生化学反应,使薄膜表面Si—N键含量略低于薄膜内部,而薄膜表面Si—O键略高于薄膜内部.随着距薄膜表面深度增加,Si—O键含量稳定在4%左右.由于任何真空系统都有漏气,因此本底真

空中不可避免地含有微量 O 杂质,加之 O 元素的活泼性高于 N 元素, Si—O 键优先键合,因此薄膜中具

表 2 SiN_x 薄膜不同深度处各结构相对含量及 Si—N 结构中的 N/Si 原子比例 (N_2 流量为 2 sccm)

深度	Si—Si 键	Si—N 键	Si—O 键	N/Si
表面	(1.5 ± 0.75)%	(91.3 ± 0.31)%	(7.2 ± 0.95)%	1.33 ± 0.015
6 nm	(1.8 ± 0.92)%	(92.8 ± 0.32)%	(5.4 ± 0.99)%	1.33 ± 0.013
20 nm	(1.5 ± 0.91)%	(94.8 ± 0.32)%	(3.7 ± 1.07)%	1.33 ± 0.013
40 nm	(1.6 ± 0.88)%	(94.5 ± 0.30)%	(3.9 ± 1.03)%	1.33 ± 0.016

有 4% 左右 Si—O 键存在。

图 4 为 N_2 流量为 20 sccm 条件下制备的 SiN_x 薄膜不同深度处 XPS 全谱图。从图中我们可以看出,在薄膜表面, Si, N, C, O 四种元素的谱峰强度较强,并且 O 峰强度为最强,表明薄膜表面的 O 含量很高。随着刻蚀深度的增加, Si, N, C, O 四种元素的谱峰强度没有发生明显的相对变化,即使在距薄膜表面 40 nm 深处, C, O 两种元素的谱峰强度仍然很强,较表面处没有明显减弱,表明薄膜中 Si, N, C, O

四种元素含量基本不随深度变化而变化。综合图 4 的分析结果可知,对于在 N_2 流量为 20 sccm 条件下制备的 SiN_x 薄膜样品而言,在薄膜内部 C, O 的相对含量也很高,并不像 N_2 流量为 2 sccm 的样品那样, C, O 两种元素主要集中在薄膜表面。通过前面的分析可知,由本底真空引起的 O 杂质含量不高于 4%,那么薄膜表面及内部大量 C, O 的主要来源应该为吸附,即薄膜样品暴露于大气后形成的杂质污染吸附。

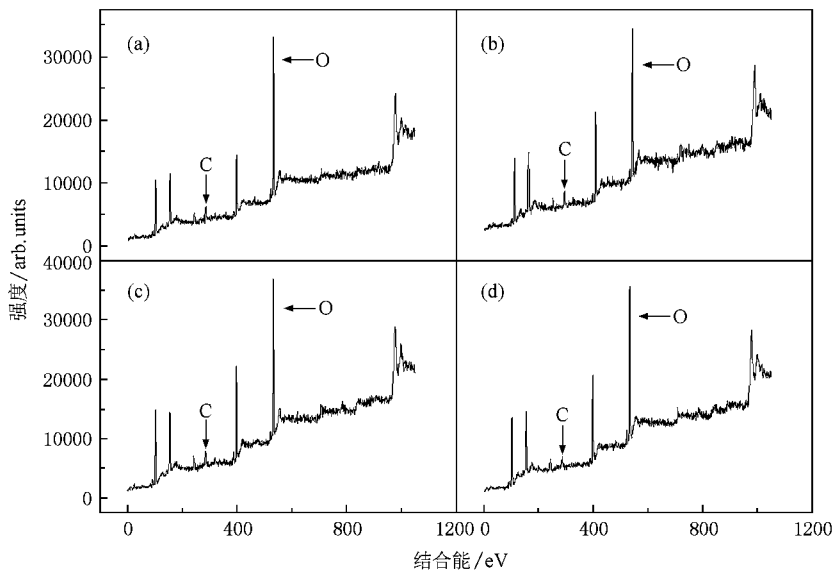


图 4 N_2 流量为 20 sccm 时制备的 SiN_x 薄膜各元素沿深度分布 (a)表面 (b)12 nm (c)20 nm (d)40 nm

表 3 给出了 SiN_x 薄膜不同深度处各结构含量及 Si—N 结构中的 N/Si 原子比例 (N_2 流量为 20 sccm)。由表 3 可以看出,在薄膜表面 Si—N 键相对含量仅为 34.5%, N/Si 原子比例为 1.82,即使在距表面 40 nm 深处, Si—N 键含量也不超过 50%, N/Si 原子比例为 1.45,薄膜仍然为富 N 态。值得注意的是,不论是在薄膜表面,还是在薄膜内部, Si—O 键结构以及 N—Si—O 结构的含量都大于 50%,这使薄膜的含 O 量大幅增加。通过前文分析可知,由本底真空引起的 O 杂质含量不高于 4%,其余的大部

分 O 来源于薄膜在大气中形成的化学吸附。通过前期工作可知^[17-19],在 N_2 流量为 20 sccm 时, Si 靶表面的靶中毒现象已经变得十分严重,此时 Si 靶表面 Si 的溅射产额非常低,因此薄膜的生长速率较低,这样导致因基片负偏压引起的高能离子对薄膜生长表面的轰击效应增加,这一方面会导致薄膜的生长表面由于轰击过多而形成较多的缺陷,例如纳米孔洞等结构,因此结构疏松。另一方面,由于 Si—N 键键能(439 kJ/mol)低于 Si—O 键键能(799.6 kJ/mol),因此薄膜生长表面遭到轰击时首先 Si—N 键遭受破

坏,使薄膜中 Si 垂悬键增加,其中部分 Si 悬垂键会与本底真空中的 O 元素结合,形成 Si—O 键或 N—Si—O 键.第三,由于 N_2 流量的增加导致空间等离

子体中 N 离子/活性基团增加,因此薄膜中会形成部分 N—N 键,使薄膜中 N/Si 原子比例增加,薄膜显示为富 N 态.

表 3 SiN_x 薄膜不同深度处各结构相对含量及 Si—N 结构中的 N/Si 原子比例 (N_2 流量为 20 sccm)

深度	Si—Si 键	Si—N 键	N—Si—O 键	Si—O 键	N/Si
表面	(0.9 ± 0.72)%	(34.5 ± 0.68)%	(46.0 ± 0.47)%	(18.6 ± 0.82)%	1.82 ± 0.058
40 nm	(1.2 ± 0.79)%	(49.5 ± 0.46)%	(36.8 ± 0.63)%	(12.5 ± 0.92)%	1.45 ± 0.037

综合而言,在 N_2 流量为 20 sccm 时制备的 SiN_x 薄膜,薄膜为富 N 态,其结构疏松,含有大量纳米孔洞且孔洞为通孔,加之薄膜中存在大量的 Si 悬垂键.这样的薄膜暴露于大气后,会迅速吸附大量的 O_2 , H_2O , CO_2 等杂质.由于薄膜为疏松态结构,存在大量纳米孔洞,因此 O_2 , H_2O , CO_2 等杂质不仅吸附在薄膜表面,通过这些纳米孔洞,这些杂质也吸附在薄膜内部.由于薄膜内存在大量的 Si 悬垂键,因此这些 Si 悬垂键与 O 发生反应,形成 Si—O 键或 N—Si—O 键.同时,由于薄膜为富 N 态,薄膜中有部分 N—N 键存在. N—N 键键能仅为 155 kJ/mol, 低于 Si—O 键 (799.6 kJ/mol) 和 Si—N 键 (439 kJ/mol), 甚至低于 Si—Si 键 (197 kJ/mol). 在薄膜中 N—N 键为最易破坏的化学键,因此在大气中, N—N 键极易被 O 所取代,形成 Si—N—O 结构.这样,在薄膜表面和薄膜内部都形成大量的化学吸附,直接导致薄膜的含 O 量增加.

3.3. 硬度分析

我们知道,硬度是表征材料机械性能的重要参数,材料的硬度值往往能够决定材料的抗磨损等性能.图 5 给出了 SiN_x 薄膜硬度随 N_2 流量变化曲线(测试条件:恒定压入深度 500 nm,共测试 10 个点,点点间相距 30 μm ,根据加载卸载曲线以及硬度分布曲线确定薄膜硬度,利用最小二乘法计算误差).随着 N_2 流量的增加, SiN_x 薄膜的硬度首先增加;在 N_2 流量为 2 sccm 时, SiN_x 薄膜得到最大硬度,为 22.9 GPa,这一值与其他研究小组所得结果一致^[1-20].此后继续增加 N_2 流量, SiN_x 薄膜的硬度单调下降,在 N_2 流量为 20 sccm 时, SiN_x 薄膜硬度降至 12 GPa 左右.结合前面关于 SiN_x 薄膜 XPS 的测试结果,这种现象可以解释为如下原因:首先,在 N_2 流量很小的时候(1 sccm),由 XPS 数据可知此时 SiN_x 薄膜为富 Si 态(见表 1),薄膜由非晶 Si, SiN_x ,

SiO_2 等为主要结构形成了复杂网络结构,此时薄膜硬度是 SiN_x , SiO_2 和非晶 Si 三者的混合硬度,其硬度值介于较硬的 SiN_x (22—25 GPa) 和较软的 SiO_2 、非晶 Si (9—12 GPa) 之间^[27],因此薄膜的综合硬度值为 18 GPa 左右.随着 N_2 流量的增加,薄膜中的 Si—N 键含量逐渐增加,当 N_2 流量为 2 sccm 时,薄膜中 Si—N 键含量达到最高值,为 94.8%,同时 Si—N 键中的 N/Si 原子比例为 1.33,符合 Si_3N_4 的化学配比,因此薄膜硬度达到最大值,22.9 GPa.继续增加 N_2 流量,由于靶中毒现象增加导致薄膜中 Si—N 键含量降低,薄膜为富 N 态,薄膜由以 Si—N 结构为主逐渐向以 SiO_2 /NSiO 结构为主转变,因此薄膜硬度随之向 SiO_2 /NSiO 硬度转变.当 N_2 流量增加至 20 sccm 时,薄膜中 SiO_2 /NSiO 含量超过 50%,同时 Si—N 键结构中的 N/Si 原子比例偏离标准值 1.33,薄膜的硬度也降低至 12 GPa 左右,接近于 SiO_2 的硬度^[27]. SiN_x 薄膜的硬度分析结果与前面的 XPS 等结果完全一致,表明在低 N_2 流量下薄膜具有最佳的硬度值,在高 N_2 流量下,由于薄膜结构的改变,导致薄膜硬度值急剧下降.

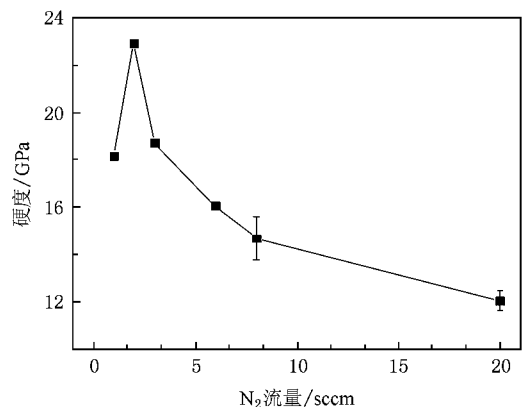


图 5 SiN_x 薄膜硬度随 N_2 流量变化曲线

4. 结 论

本文利用 MW-ECR PEUMS 系统在不同 N₂ 流量条件下制备出具有不同化学键结构、元素配比及机械性能的 SiN_x 薄膜。利用 XPS、纳米硬度仪等设备对薄膜进行了结构、性能分析,结果表明,N₂ 流量是影响 SiN_x 薄膜化学键结构、元素配比、元素沿深度分布及机械性能的主要因素。在 N₂ 流量为 1 sccm 条件

下制备的 SiN_x 薄膜呈富 Si 态,在 N₂ 流量为 2 sccm 条件下制备的 SiN_x 薄膜中 Si—N 键含量最高,可达到 94.8%。薄膜具有较好的机械性能,硬度值可达到 22.9 GPa。在 N₂ 流量为 20 sccm 条件下制备的 SiN_x 薄膜,薄膜结构疏松,在空气易被氧化,化学吸附同时在薄膜表面及内部发生,薄膜表面含有 46.8% 的 N—Si—O 键及 18.6% 的 Si—O 键结构,薄膜内部含有 36.8% 的 N—Si—O 键及 12.5% 的 Si—O 键结构,同时薄膜具有较差的机械性能,硬度值仅为 12 GPa。

- [1] Morosanu C E 1980 *Thin Solid Films* **171** 65
- [2] Eaton W P, Smith J H 1997 *Smart. Mater. Struct.* **6** 530
- [3] Skordas S, Sirinakis G, Yu W, Wu D, Efstathiadis H, Kaloyeros A E 2000 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **109** 606
- [4] Swatowska B, Stapinski T 2008 *Vacuum* **82** 942
- [5] Akira H, Toshiharu M, Toshikazu N, Shigehira M, Atsushi M, Hironobu U, Naoto M, Hideki M 2008 *Thin Solid Films* **516** 3000
- [6] Savall C, Bruyera J C, Stoquert J P 1995 *Thin Solid Films* **260** 174
- [7] 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]
- [8] Yota J, Hander J, Saleh A A 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 372
- [9] Toivola Y, Thum J, Robert F C, Cibuzar G, Roberts K 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6915
- [10] Ji A L, Ma L B, Liu H, Wang Y Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3818 (in Chinese) [纪爱玲、马利波、刘 徽、王永谦 2004 物理学报 **53** 3818]
- [11] Hao H L, Wu L K, Shen W Z, Dekkers H F W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 201922
- [12] Yu W, Li Y C, Ding W G, Zhang J Y, Yang Y B, Fu G S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 366 (in Chinese) [于 威、李亚超、丁文革、张江勇、杨彦斌、傅广生 2008 物理学报 **57** 366]
- [13] Manera L T, Zoccal L B, Diniz J A, Tatsch P J, Doi I 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 6063
- [14] Franco C D, Scamarcio G 2008 *Surf. Coat. Technol.* **202** 3081
- [15] Amrania A E, Menousa I, Mahioua L, Tadjineb R, Touatia A, Lefgouma A 2008 *Renewable Energy* **33** 2289
- [16] Habermehl S 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4672
- [17] Ding W Y, Xu J, Piao Y, Li Y Q, Gao P, Deng X L, Dong C 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2332
- [18] 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** 1363]
- [19] Ding W Y, Xu J, Lu W Q, Deng X L, Dong C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5170 (in Chinese) [丁万昱、徐 军、陆文琪、邓新绿、董 闯 2008 物理学报 **57** 5170]
- [20] Yohei O, Keisuke O, Takuya O, Hideki M 2008 *Thin Solid Films* **516** 611
- [21] Kang S M, Yoon S G, Yoon D H 2008 *Thin Solid Films* **516** 1405
- [22] Roth J R 1995 *Industrial Plasma Engineering* (Philadelphia : Institute of Physics Publishing)
- [23] Zhou Q 1995 *Electron Energy Spectroscopy* (Tianjin : Nankai University Press) (in Chinese) [周 清 1995 电子能谱学 (天津 : 南开大学出版社)]
- [24] Moulder J F, William F S, Peter E S 1995 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Eden Prairie, Minnesota : Physical Electronics Inc.)
- [25] Wang J Q, Wu W H, Feng D M 1992 *An Introduction to Electron Energy Spectroscopy* (Beijing : National Defence Industry Press) (in Chinese) [王建祺、吴文辉、冯大明 1992 电子能谱学引论 (北京 : 国防工业出版社)]
- [26] Ding W Y 2007 (Ph. D. Dissertation) (Dalian : Dalian University of Technology) (in Chinese) [丁万昱 2007 (博士学位论文) (大连 : 大连理工大学)]
- [27] Scanlon M R, Cammarata R C 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3387

An XPS study on the structure of SiN_x film deposited by microwave ECR magnetron sputtering^{*}

Ding Wan-Yu^{1,2)†} Xu Jun²⁾ Lu Wen-Qi²⁾ Deng Xin-Lu²⁾ Dong Chuang²⁾

¹ *Institute of Optoelectronic Materials and Device, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China*

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

(Received 5 August 2008 ; revised manuscript received 24 November 2008)

Abstract

Hydrogen-free SiN_x films were deposited at N_2 flow rate ranging from 1 sccm to 20 sccm by microwave electron cyclotron resonance plasma enhanced unbalance magnetron sputtering system. We studied the influence of N_2 flow rate on the structural characteristics of deposited films in chemical structure, stoichiometry, composition at different depths in film, and hardness by using X-ray photoelectron spectroscopy and nano-indentation. The results indicate that the films deposited at low N_2 flow rate are Si-rich structure. The films deposited at 2 sccm N_2 flow rate show an excellent stoichiometry with 94.8% Si—N bond content and uniformity of composition in different depths. At the same time, the films display the highest hardness value of 22.9 GPa. The films deposited at high N_2 flow rate contain too much N—Si—O bond and Si—O bond, which is caused by chemical absorption both on and in film in atmosphere. The films present N-rich structure. In this situation, the films display poor mechanical properties with hardness of only 12 GPa.

Keywords : SiN_x , magnetron sputtering, XPS, chemical bond structure

PACC : 6855, 6860, 3365C, 3110

^{*} 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