

离子束增强沉积 SiN 膜^①

罗广南
(广州有色金属研究院新材料室, 广州 510651)
李文治 李恒德
(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要 用离子束增强沉积方法制备了 SiN 薄膜, 其中 Si 由一束 Ar 离子从 Si 靶上溅射下来, 在溅射沉积的同时, 以一束 N 离子轰击正在沉积的膜层, 于是获得了 SiN 膜。采用卢瑟福背散射、红外光谱和透射电镜对膜层的成分和结构进行了分析, 结果表明: 膜面平整, 膜层为非晶或微晶结构, 由 Si 和 β - Si_3N_4 组成。
关键词 离子束增强沉积 SiN 膜

氮化硅膜以其很多优异的性能, 如高度绝缘, 热稳定性和化学稳定性良好以及较高的硬度等, 被广泛地应用于微电子学领域作为表面钝化层和器件隔离层^[1], 以及作为金属表面的防护层^[2]。新发展起来的离子束增强沉积 (IBED) 方法将离子注入和真空镀膜结合起来, 为材料研究提供了一种强有力的新手段。该方法既可以外延生长膜层不受任何厚度限制, 又可以同时用离子束进行灵活的基体或膜层改性处理, 研究范围大大拓宽。IBED 具有沉积温度低、沉积过程易于控制及膜层与基体结合牢固等特点, 可以在不同的基体上制备各种单质或化合物膜以及多层膜甚至于纳米级调制膜等^[3-4]。IBED 为材料表面改性和优化提供了一条新途径, 正在吸引越来越多的科学工作者投入研究。

1 试验设计

试验采用双离子束沉积设备进行, 设备示意如图 1。溅射沉积离子源 6 是一个聚焦束离子源, 引出的 Ar 离子束轰击靶材 2(本试验用 Si), 使 Si 原子溅射出来, 沉积到样品基体 4 上,

与此同时, 从离子源 1 中引出 N 离子束轰击生长中的 Si 膜, 合成得到 SiN 膜。真空系统由机械泵和扩散泵组成, 本底真空度和工作压力分别为 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 和 $9.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。样品台为水冷可旋转。
为了便于分析, 采用了三种不同的基体材料。抛光 Si 片用于红外谱 (IR) 结构分析, 抛光石墨片用于卢瑟福背散射 (RBS) 成分分析, 以及 NaCl 单晶用于透射电镜 (TEM) 分析。Si 片在装入真空室之前用丙酮和酒精清洗。所有样品在正式沉积 SiN 膜之前, 先以 N 离子束 (5 keV , 0.4 A/m^2) 轰击表面 5 min 以溅射刻蚀掉表面污染和吸附物, 获得一个新鲜干净的表面。
附表列出了试验安排, 共六个样品, N 离子

附表 SiN 膜的沉积参数及 N/Si 原子比和原子到达比

编号	轰击离子束 能量/keV	轰击离子束流 密度/ $10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$	原子到达比 N/Si	膜中原子比 N/Si
1	5	40	0.28	0.25
2	5	120	0.84	0.54
3	5	200	1.40	0.82
4	20	80	0.56	0.30
5	20	160	1.10	0.61
6	20	240	1.70	0.81

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-05-08; 修回日期: 1995-07-13 罗广南, 男, 31 岁, 工程师, 硕士

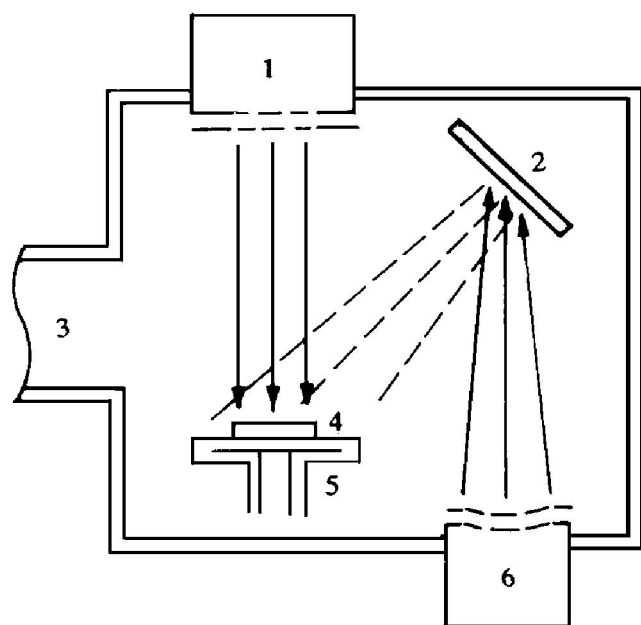


图1 离子束增强沉积实验装置示意图

1—轰击离子源; 2—靶材; 3—真空系统;

4—样品基体; 5—样品台; 6—溅射沉积离子源

束轰击能量为5~20 keV, 束流密度为40~2.4 A/m²。Ar离子束能量为1.5 keV, 束流为150 mA, 对应的Si溅射沉积速率为0.24 nm/s。膜厚为400 nm左右。RBS分析中使用的探束是能量为2.1 MeV的He⁺离子束。

2 结果和讨论

膜成分用RBS技术进行分析, 典型的RBS谱如图2所示, 前沿为1.2 MeV的谱峰为Si的RBS峰, 前沿为0.65 MeV的谱峰为N的RBS峰, 0.5 MeV以下的谱峰为石墨基体的RBS峰。用计算机对RBS谱进行解谱可以获得膜层成分的深度分布, 本试验的样品的膜层成份沿深度方向是均匀的, 可以用其中的N/Si原子比来表示, RBS计算结果列于表1。表1还同时列出了N/Si原子到达比的计算值, 该值可以由N离子束流密度和Si原子沉积速率换算而获得。

图3表示了N/Si原子比和原子到达比的关系, 可见, 所有样品中N/Si原子比都未能达到氮化硅的化学计量成分(N/Si=1.33), 但是

样品中N/Si原子到达比的最大值已达到了1.7, 超过了1.33。

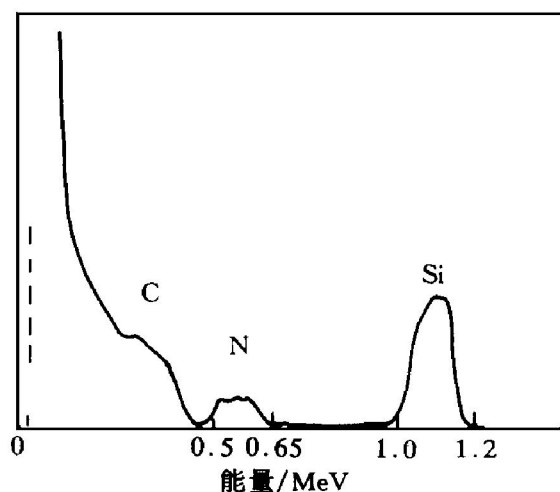


图2 Si-N膜的典型RBS

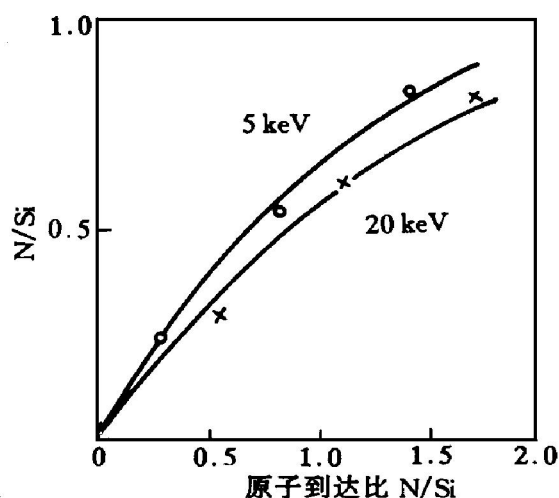
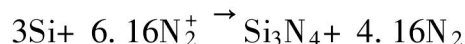


图3 薄膜中N/Si原子比与原子到达比的关系

这个结果与Weissmantel的报道相似^[5], 他在研究用680 eV的N离子束沉积Si₃N₄膜时发现了一个经验反应方程式:



反应式表明: 沉积过程中, 当原子到达比N/Si达到 $2 \times 6.16/3 (= 4.11)$ 时, 才能得到化学计量配比的Si₃N₄, 因此, 在IBED制备Si₃N₄过程中, N的消耗量是巨大的。其中原因可能是由于Si₃N₄是一种良好的绝缘体, 当Si₃N₄形成且含量逐渐增加时, 正电荷积累于生长膜层的表面, 对后续到来的N离子形成静电排斥, 从而阻碍了N离子对膜层的有效轰击, 使得N

的消耗量大大增加。

图3也表明较低的离子能量更有利于 Si_3N_4 的合成,因为能量高时,离子对膜中轻元素N的反溅射也更为厉害,造成N含量的损失。但是,高的离子能量对于突破上述静电排斥又应该是有好处的,所以,应该存在一个离子能量的较佳值,使得既有利于突破膜层表面的静电排斥,又不至于造成过大的反溅射,从而减少N的消耗,更易于制备出满足化学计量配比的 Si_3N_4 。

对样品的IR谱分析表明:所有样品的谱图基本一致,都具有 850cm^{-1} 附近的相同的吸收峰,这是 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的特征峰^[6]。图4是一张典型的SiN膜的IR谱,与纯硅片相比,SiN膜出现了 850cm^{-1} 附近的大吸收峰,而 1450cm^{-1} 附近的小吸收峰是由用丙酮和酒精擦拭表面带来的有机物所致,是一个污染峰。因此,所有样品中都形成了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,而由于膜中的N/Si比还没有达到1.33,所以膜层应该是Si和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的混合相结构。

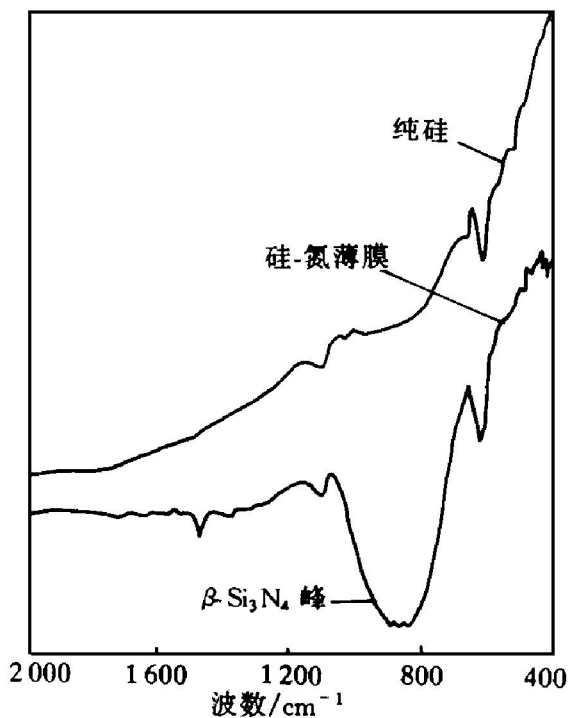


图4 SiN膜的典型IR谱

TEM分析表明:膜层光滑平整,无显著形貌特征;电子衍射花样仅有一两圈晕环出现,表现出了非晶或微晶的结构特征。图5是SiN膜典型的TEM形貌和电子衍射照片。

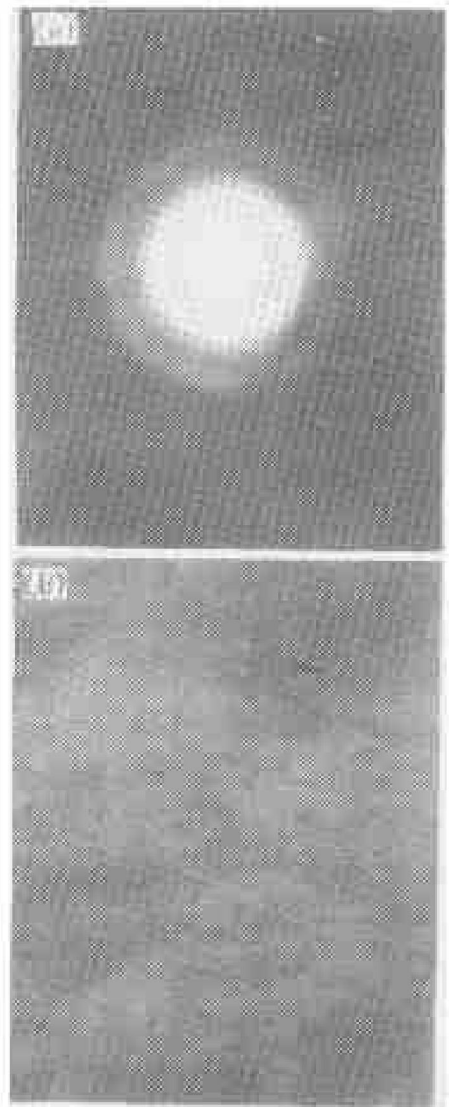


图5 SiN膜的TEM电子衍射和形貌照片

3 结论

IBED制备的SiN膜表面光滑平整,没有显著的形貌特征,膜层具有非晶或微晶结构,是由Si和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 组成的混合相。

尽管镀膜过程中原子到达比N/Si达到了1.7,但是膜层中原子比N/Si的最大值仅达到0.8,要想获得化学计量配比的 Si_3N_4 ,原子到达比N/Si还要增大,而能量的调整也是一条新途径。

参考文献

- 1 Vosson J L, Kerm W. In: Thin Films Process. New York: Academic Press, 1978.
- 2 Kheyranidish H, Colligon J S *et al.* In: Proc of Mater Res Soc Symp. 1984, 27: 513.
- 3 Happer J M E, Cuomo J J *et al.* Nucl Instrum Meth, 1985, B7/8: 915.
- 4 王 宇, 陶 毅等. 真空科学与技术学报, 1991, 11(4): 241.
- 5 Weissmantel C. Thin Solid Films, 1979, 63: 315.
- 6 陈元儒, 徐春同等. 薄膜科学与技术, 1991, 4(4): 1.

ION BEAM ENHANCED DEPOSITION OF Si-N THIN FILMS

Luo Guangnan

Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651

Li Wenzhi, Li Hengde

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

ABSTRACT Ion beam enhanced deposition of Si-N thin films was studied. Si-N thin films were formed by simultaneous bombardment of nitrogen ion beam during sputter deposition of silicon by an argon ion beam. The composition and the structure of the films were analyzed by means of RBS, IR and TEM. The smooth films with microcrystalline or amorphous structure consisted of Si and stoichiometric β -Si₃N₄.

Key words ion beam enhanced deposition (IBED) Si-N thin films nitrogen ion beam

(编辑 朱忠国)