

# C<sup>+</sup> 注入 a-SiN<sub>x</sub>:H 的原子化学键合的研究\*

陈 超<sup>1</sup> 刘渝珍<sup>1,†</sup> 董立军<sup>2</sup> 陈大鹏<sup>2</sup> 王小波<sup>1</sup>

(1 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2 中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

**摘要:** 常温下对低压化学气相沉积制备的纳米硅镶嵌结构的 a-SiN<sub>x</sub>:H 薄膜进行 C<sup>+</sup> 注入, 能量为 30keV, 剂量为 2×10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>. 对 C<sup>+</sup> 注入的 SiN<sub>x</sub> 薄膜在 800℃ 的温度下, 进行 2h 的常规炉退火处理. 通过 XPS, AES 的测量得到, 经 800℃ 高温退火处理后的薄膜形成了部分 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 结构. 用喇曼、XPS 等分析手段对薄膜结构及成分进行了测量与分析, 得到不同退火温度对离子注入形成 SiCN 薄膜结构与成分的影响, 认为高温退火后薄膜中硅含量与 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜的形成有重要的关系.

**关键词:** C<sup>+</sup> 注入; SiCN; XPS; 高温退火

**PACC:** 6855; 6860

**中图分类号:** TN304.2<sup>+</sup>4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)03-0415-05

## 1 引言

自 1985 年 Liu 和 Cohen 预言存在一种与金刚石硬度相当的 CN 化合物后, 掀起了一股碳氮薄膜生长的热潮. 但常见的薄膜都是非晶态, 之后有人发现在生长碳氮薄膜时加入少量的 Si 有助于晶体结构的形成. 对 β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的优良性能的深入研究, 启发和促使研究人员于 1996 年发现并确认了 SiCN 薄膜, 该薄膜由于具有强硬度<sup>[1,2]</sup>、抗氧化性、高热扩散率以及宽禁带<sup>[3,4]</sup>等优良特性, 使对 SiCN 薄膜的研究成为了国内外关注的热点.

Chen 等人<sup>[5]</sup>于 1996 年生成了纳米晶体 SiCN 结构. 他们在 Si 衬底上利用微波等离子化学气相沉积的方法生长了 CN 薄膜. 由于高衬底温度, 使得 Si 离子可以经内扩散至表层 CN 材料中, 在 TEM 衍射图中获得了 SiCN 的单晶衍射花纹以及多晶环状花纹. 他们认为纳米晶体 SiCN 是一种宽禁带的材料, 发现其折射率随 N 的增加而减小, 而硅的参与则提高了折射率<sup>[3,4,6]</sup>; Wu 等人<sup>[7]</sup>研究了用离子溅射生成纳米 SiCN, 他们得到当溅射电压较低或者 Si 含量较高时仅有非晶产生, 而 Si 含量较少时则形成纳米 SiCN 晶体薄膜, 同时发现薄膜的折射率随 Si 含量的增加而增加, 但是纳米晶体出现时折射率反而减小. 王恩哥等人<sup>[8]</sup>曾用热丝化学气相沉积法研究了气源比例及衬底温度对 SiCN 薄膜材料晶化的影响. 他们认为较高的衬底温度能提高薄膜生长速度, 但是不利于晶体的生长, 同时气源中 H<sub>2</sub> 的参与

虽能加快薄膜的生长速率, 但是不利于 C—N 键的形成, 而是促使 C—N 键向 C—Si/C—C 的转化.

由于化学变化及局部结构重组的可控性, 离子注入为研究薄膜材料结构与性能之间的关系提供了良好手段. 于是一些研究人员通过离子注入方式制备纳米 SiCN 材料. 用 N<sup>+</sup> 注入 SiC 是期望获得晶化、性能更加优异的膜的好方法, 其根本目的是提高实际应用时的性能<sup>[9-12]</sup>. Nakao 等人<sup>[9]</sup>在 SiC 中注入 N<sup>+</sup>, 他们认为随着 N<sup>+</sup> 剂量的增加, 薄膜表层硬度变得更加脆弱, 而且 Si2p 结合能谱中峰值从 SiC 移向 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 他们发现材料中不仅存在 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 还存在 Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N 的中间态. Capelletti 等人<sup>[10]</sup>也做了类似 N<sup>+</sup> 注入 SiC 的实验, 研究了 N<sup>+</sup> 剂量和退火温度对薄膜状态以及稳定性的影响, 他们认为 N<sup>+</sup> 注入取代部分 C 离子形成了 Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N 结构, 而且离子剂量和退火温度过高都会破坏形成的 Si—N 和 Si—C.

我们曾经利用低压化学气相沉积(LPCVD)方法制备了富硅的氮化硅薄膜, 通过改变气源 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的配比, 在相同的温度 900℃ 下沉积, 获得了不同结构的 a-SiN<sub>x</sub>:H 薄膜, 并在室温下相应观测到了一个到三个不等峰位的 PL 峰, 并对其原因进行了初步探讨<sup>[11]</sup>. 在此基础上, 本文通过低能量(30keV)、高剂量的 C<sup>+</sup> (2×10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>) 注入氮化硅薄膜, 经 800℃ 退火 2h, 并对退火前和 800℃ 退火的样品进行了深度的结构测试、分析与初步讨论.

\* 中国科学院院长基金资助项目(批准号:936)

† 通信作者. Email: yzhenliu@gucas.ac.cn

2006-09-02 收到, 2006-10-18 定稿

## 2 实验

a-SiN<sub>x</sub>:H 薄膜的生长选择电阻率为 8~10 Ω·cm 的 p 型单晶硅片,取<111>晶面,抛光,经过常规清洗,在 G-2627 M. F. G 型 LPCVD 设备中生长.气源为 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>,预抽真空 1×10<sup>-2</sup> Pa,沉积温度恒定在 900℃,沉积压力为 50Pa, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的流量比为 3:1(利用质量流量计控制),获得膜厚约为 1000nm 的 a-SiN<sub>x</sub>:H 薄膜.经 XPS, TEM, IR 等分析研究表明所得薄膜为富硅的具有纳米硅镶嵌结构的 a-SiN<sub>x</sub>:H 薄膜<sup>[12]</sup>,其中  $x = 0.5$ <sup>[11]</sup>. 测量结果表明样品中 H 原子浓度约为 1.0×10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>,说明利用 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 作为气源,用 LPCVD 工艺沉积的氮化硅薄膜的含氢量大大低于 PECVD 制备的氮化硅薄膜.在 LC-4 型离子注入机上,选择剂量为 2×10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>,能量为 30keV 的 C<sup>+</sup>,在室温下注入到该氮化硅薄膜中.将上述注入 C<sup>+</sup> 的氮化硅薄膜样品置于 SL-2.5-14S 型退火设备中,在 4L/min 干燥的氩气保护下,进行了常规高温炉退火实验,退火温度为 800℃,恒温持续 2h,并在常温下进行自然冷却.采用型号为 PHI-700 的扫描俄歇微电子探针谱仪(AES),3.0kV 的电子枪高压轰击样品,5.2×10<sup>-7</sup> Pa 的分析真空度,对 800℃ 退火前后的样品进行了元素深度分布的测定;采用 SPEX-1403 型双光栅喇曼(Raman)光谱仪进行结构分析;用 MK II 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),在 Ar<sup>+</sup> 轰击下(剥离速率约为 5nm/min),测试并获得了经 800℃ 退火后样品不同深度处的 Si2p, N1s, C1s 等元素的化学价态和半定量的组分含量信息.

## 3 结果

经 C<sup>+</sup> 注入后,未退火样品的 AES 测量结果显示,薄膜浅表层主要为碳的积累层.而经 800℃ 退火后样品的 AES 中(如图 1 所示)可以看出,样品表层有大量氧元素的分布,这是因为在薄膜生长过程中以及长时间的高温退火过程中不可避免地有氧元素的参与,并在退火过程中引起了氧元素的重新分布,由于高剂量的注入和样品表面对氧的吸附,因此在浅表层处氧有一极值分布.为清楚显示样品浅表层处 Si, C, N 三元素在不同深度的含量比,我们将图 1 中氧元素扣除后表示在图 2 中.由图可知,注入的碳元素在距样品表面约 200nm 和 800nm 深度处有其两个较高百分比分布聚集区(分别达到 47% 与 52%).我们认为这是由于高温退火,注入的碳层向衬底扩散所致.氮元素则在样品内部呈现高斯分布,

总的含量比碳元素要少很多,集中聚集区含量也只有 24%,仅为碳元素的一半;其表层含量百分比则更小,这是由于离子注入时 C<sup>+</sup> 的轰击致使原有 SiN<sub>x</sub> 结构被打破,退火后浅表层处 N 元素形成单质从表层溢出的结果.

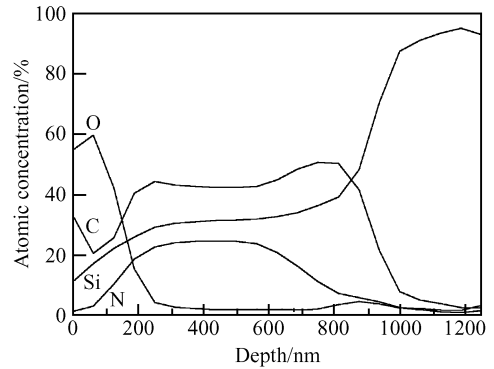


图 1 C<sup>+</sup> 注入后经 800℃ 退火的样品元素纵向深度分布  
Fig.1 Depth profiles of samples after thermal annealing at 800℃

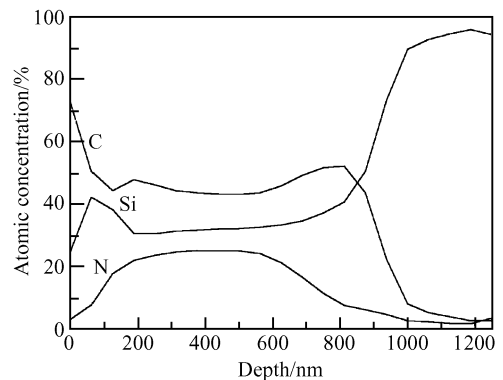


图 2 扣除氧元素后经 800℃ 退火的样品元素的纵向深度分布  
Fig.2 Depth profiles of samples without O

为了进一步研究 C<sup>+</sup> 注入薄膜样品在退火前后,内部不同深度的结构与键态分布,进行了 X 射线光电子能谱的分析实验.我们对经 C<sup>+</sup> 注入后未退火的样品进行了 Ar<sup>+</sup> 轰击(剥离速率约为 5nm/min),实验选择的 Ar<sup>+</sup> 轰击时间为 5, 10, 20 和 30min,分别对应薄膜深度为 25, 50, 100 和 150nm 处.在薄膜不同深度,对 Si2p, C1s 和 N1s 峰位分别做了 XPS 的分辨扫描,结果如图 3 所示.利用元素谱图面积及相关影响因子计算,获得薄膜 100nm 处(轰击 20min)C 原子数分别约为 Si, N 原子数的 30 倍,即在薄膜浅表层 C<sup>+</sup> 大量积聚形成注入层,其结果与 AES 分析一致.此时不同深度的元素键态并未发生明显变化,其中 C<sup>+</sup> 大量的以单质的形态存在,原有 SiN<sub>x</sub> 结构则因 C<sup>+</sup> 注入而被破坏.

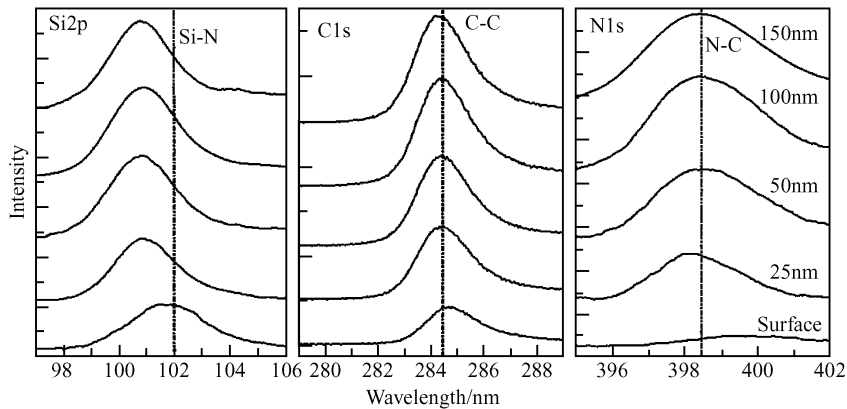


图3 退火前样品在不同深度的 Si2p, C1s 及 N1s 的 XPS 谱图  
Fig.3 XPS spectra of samples without thermal annealing

然而经 800°C 温度退火后, 薄膜结构发生了较大的变化, 注入的 C<sup>+</sup> 迅速扩散至薄膜内层与 Si, N 等元素发生反应, 形成了含有三种元素的复杂网络结构. 我们仍然采用 Ar<sup>+</sup> 轰击 (剥离速率约为 5nm/min) 的方法来研究薄膜内元素随深度变化的情况, 如图 4 所示. 同时在 Si2p, C1s 和 N1s 的峰位分别做

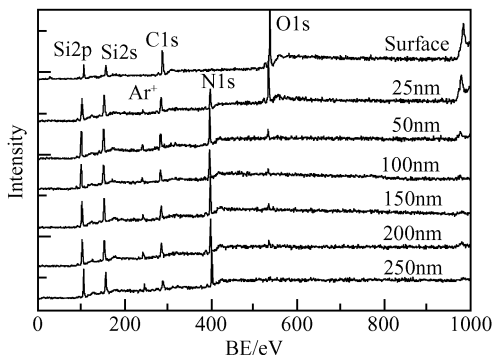


图4 800°C 高温退火后样品不同深度的 XPS 全谱  
Fig.4 XPS spectra recorded at different depths in 800°C thermal annealing films

了 XPS 的分辨扫描, 如图 5 所示, 用以研究样品内部原子的成键状态. 实验选择的 Ar<sup>+</sup> 轰击时间为 5, 10, 20, 30, 40 和 50min, 则分别对应薄膜深度为 25, 50, 100, 150, 200 和 250nm. 结合图 4 和图 5 我们发现薄膜表层由于吸附有大量氧而具有 Si—O 键 (103.5eV)<sup>[9]</sup>, 且有游离态的 C 存在, 同时 N1s 的特征峰未显现出来. 随着 Ar<sup>+</sup> 的轰击, 氧的峰值急剧降低, 氮元素的特征峰也出现了.

如图 5(a) 所示, 薄膜内部 Si2p 峰位随深度变化发生较大的偏移, 可以找到两至三个相应 Si 结合

能, 说明薄膜结构具有一定的复杂度, 其内部有多种成键状态存在. 图 6 为 25nm 处 Si2p 的分解图, 可以得到薄膜内主要成分包括 SiO<sub>x</sub>, SiC, SiN<sub>x</sub> 以及少量的 Si 单质. 有趣的是在 50~100nm 深度中, 薄膜具有 100.3 和 99.2eV 的结合能峰位, 分别对应 Si—C 和 Si—Si 键<sup>[13]</sup>, 此时 Si 具有较高的含量 (图 2 AES 谱图中获得相应 75nm 处 Si, C, N 原子的比例约为 42 : 50 : 8), 使得这层薄膜结构除了主要的 SiC 结构, 还有 Si 的析出, 如图 5(a) 的 3, 4 曲线所示. 在此深度层处, 除有 C—Si (282.2eV), 还有 N—Si (396.8eV) 等键的存在 (见图 5(b), (c)), 说明样品此深度层除了含有 SiC 结构外还含有少量的 SiN<sub>x</sub>. 曾有类似的报道, 发现 SiCN 薄膜中含有 SiN<sub>x</sub>, SiC 结构<sup>[9]</sup>. 当样品深度逐渐增加至 150~200nm 时, Si—C, Si—Si 键逐渐减少, Si—N (102eV), C—C (284.4eV), C=N (285.0eV), N—Si, N—C (398.3eV)<sup>[13]</sup> 结合能特征峰趋于明显 (见图 5 的 5, 6 曲线). 图 5 的 7 曲线可以得到 250nm 深的薄膜层仅有 Si—N, C—C, C=N 及 N—C, 表明注入的 C 取代了部分 Si 的位置, 形成由 N 原子桥接 Si 原子和 C 原子的 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 三元结构<sup>[4]</sup>. 此时从 200nm 的 AES 中得到 Si, C, N 原子的比例约为 30 : 46 : 24 (见图 2). 图 7 为 C<sup>+</sup> 注入后经 800°C 退火的薄膜与未注入 C<sup>+</sup> 的 SiN<sub>x</sub> 薄膜的喇曼谱图比较. 实验发现退火后的薄膜在 1350 与 1600 cm<sup>-1</sup> 附近有两个较宽的标识 sp<sup>2</sup> C 的 D, G 键的波峰出现, 在我们的 XPS 谱中也发现了 sp<sup>2</sup> C 键 (如图 5(b) 5, 6, 7 曲线), 说明此时的薄膜中具有 SiCN 结构<sup>[14]</sup>. 我们制备的薄膜中在不同的深度出现了两种结构, 50~100nm 深度主要是 SiC 和 SiN<sub>x</sub> 结构, 250nm 深处形成的则是 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 三元结构.

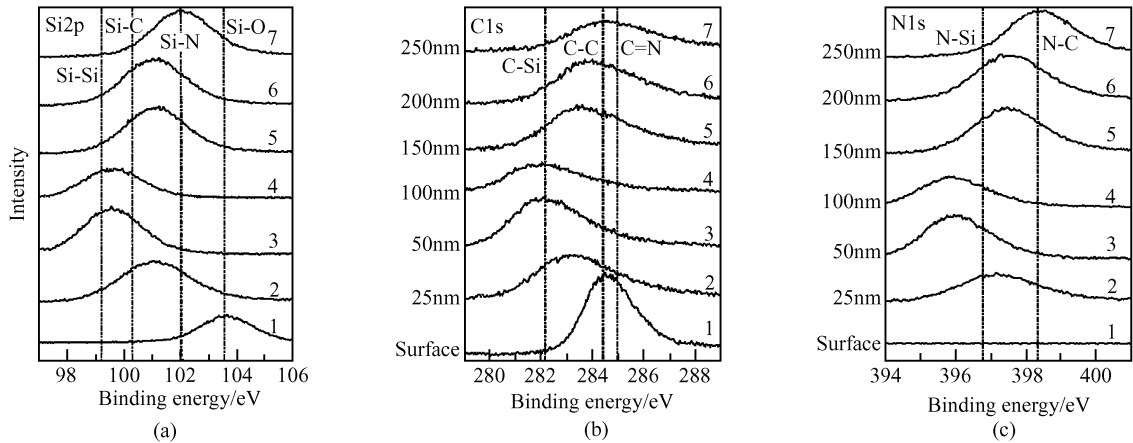


图 5 800°C 高温退火后的样品薄膜内部 Si2p, C1s 及 N1s 的谱图变化 (a) Si2p; (b) C1s; (c) N1s  
Fig. 5 XPS spectra of samples after 800°C thermal annealing (a) Si2p; (b) C1s; (c) N1s

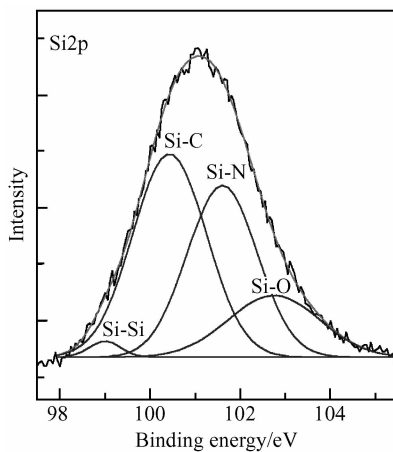


图 6 800°C 退火后样品在 25nm 处 Si2p 分解谱图  
Fig. 6 Gaussian components of Si2p spectra at 25nm depth

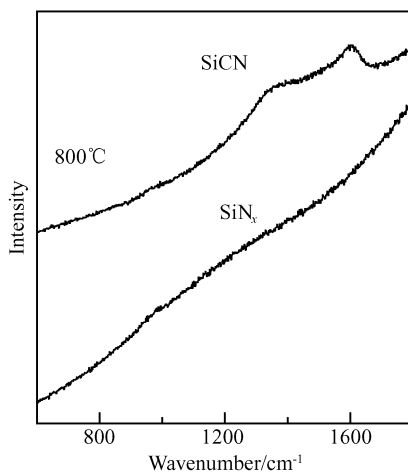


图 7 800°C 退火后的样品与 SiNx 的 Raman 谱  
Fig. 7 Raman spectra of samples after 800°C thermal annealing

## 4 结果与讨论

从以上实验结果我们认为:

(1) 以高剂量、低能量的  $C^+$  注入到富硅的氮化硅薄膜中, 首先在薄膜亚表层形成了碳的注入区, 在该区域 C : N 和 C : Si 原子的比例都约为 30 : 1. 经高温退火处理后, 大量的  $C^+$  迅速的向薄膜内层扩散, 形成稳定的复杂 SiCN 结构.

(2) Si, C, N 在薄膜内部的不同深度呈现不同比例分布, 尤其是 C 原子形成了两个百分比含量明显高于 Si 和 N 的极值区域.

(3) 在 800°C 的炉温下退火 2h 的样品中, 由于表面大量的吸附氧, 使得其表层以  $SiO_x$  为主; 表层  $SiO_x$  下面是由 SiC 和 Si 团簇混合组成, 此区域 Si : C : N 原子的比例为 42 : 50 : 8, 表明过高比例的硅不利于  $SiC_xN_y$  生成; 而在距样品表面 250nm 深度层, 主要呈现为  $SiC_xN_y$  成分, 此间的 Si, C, N 原子的比例约为 30 : 46 : 24. 我们认为: 适当的 Si, C, N 元素的比例, 经过合适的温度退火后, 有利于非晶  $SiC_xN_y$  生成, 生成的  $SiC_xN_y$  薄膜是由 Si-N, C=N 及 N-Si 键构成的复杂网络结构, 它是通过 N 原子桥接 Si 原子和 C 原子形成的三元  $SiC_xN_y$  结构.

## 参考文献

- [1] Chen L C, Chen K H, Wei S L, et al. Crystalline SiCN: a hard material rivals to cubic BN. *Thin Solid Films*, 1999, 355/356: 112
- [2] Uslu C, Lee D H, Berta Y, et al. Enhanced surface hardness in nitrogen-implanted silicon carbide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1996, 118: 693
- [3] Chen L C, Chen C K, Wei S L, et al. Crystalline silicon car-

- bon nitride; A wide band gap semiconductor. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(19):11
- [4] Chen K H, Wu J J, Wen C Y, et al. Wide band gap silicon carbon nitride films deposited by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 1999, 355/356:205
- [5] Chen L C, Yang C Y, Bhusari D M, et al. Formation of crystalline silicon carbon nitride films by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5:514
- [6] Chen L C, Lin H Y, Wong C S, et al. Ellipsometric study of carbon nitride thin films with and without silicon addition. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8:618
- [7] Wu J J, Wu C T, Liao Y C, et al. Deposition of silicon carbon nitride films by ion beam sputtering. *Thin Solid Films*, 1999, 355/356:417
- [8] Zheng Gong, Wang E G, Xu G C, et al. Influence of deposition condition and hydrogen on amorphous-to-polycrystalline SiCN films. *Thin Solid Films*, 1999, 348:114
- [9] Nakao A, Iwaki M, Sakairi H. XPS characterization of nitrogen implanted silicon carbide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1992, 65:352
- [10] Capelletti R, Miotello A, Ossi P M. Phase formation and stability of N<sup>+</sup> implanted SiC thin films. *J Appl Phys*, 1997, 81(1):146
- [11] Wang Xiaobo, Liu Yuzhen, Kui Rexi, et al. Photoluminescence properties of silicon-rich SiN<sub>x</sub> films deposited from the SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> reactant mixture in LPCVD. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, 26(4):502(in Chinese) [王小波, 刘渝珍, 奎热西, 等. 不同配比对 a-SiN<sub>x</sub>:H 薄膜 PL 峰的影响. *发光学报*, 2005, 26(4):502]
- [12] Chen Dapeng, Ye Tianchun, Xie Changqing, et al. Study of SiN<sub>x</sub> film stress inlaid with silicon nanocrystals preparing by LPCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(12):1529(in Chinese) [陈大鹏, 叶甜春, 谢常青. LPCVD 制备纳米硅镶嵌结构氮化硅膜及其内应力. *半导体学报*, 2001, 22(12):1529]
- [13] Chen C W, Huang C C, Lin Y Y, et al. The affinity of Si—N and Si—C bonding in amorphous silicon carbon nitride (a-SiCN) thin film. *Diamond and Related Materials*, 2005, 14:1126
- [14] Tarntair F G, Wu J J, Chen K H, et al. Field emission properties of two-layer structured SiCN films. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 137:152

## XPS of SiCN Thin Films Prepared by C<sup>+</sup> Implantation in Amorphous SiN<sub>x</sub>:H\*

Chen Chao<sup>1</sup>, Liu Yuzhen<sup>1,†</sup>, Dong Lijun<sup>2</sup>, Chen Dapeng<sup>2</sup>, and Wang Xiaobo<sup>1</sup>

(1 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(2 Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** This paper reports an experimental procedure to analyze the properties of SiCN films. Hydrogenated amorphous silicon nitride films (a-SiN<sub>x</sub>:H) were implanted with 30keV C<sup>+</sup> with a doping dose of  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  at room temperature. The composition, structure, and bonding structure of SiCN films treated by thermal annealing for 2h at 800°C were analyzed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES), and Raman spectroscopy. SiCN films that exhibit complicated bond structures with carbon content up to 45%~50% can be determined by AES. In addition, the C concentration varies with the depth and shows two distributions. Furthermore, a typical XPS spectrum showing the C—Si, C=N, and Si—N bonds demonstrates that the films after 800°C thermal annealing for 2h are composed of two structures at different depths, one is SiC and SiN<sub>x</sub>, and the other is SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. In summary, the existence of the ternary SiCN can be observed with reasonable silicon content at appropriate annealing temperatures. These experimental results may provide information about the possibility and conditions of growing SiCN films, and they may get important application in future engineering practices.

**Key words:** X-ray photoelectron spectroscopy; C<sup>+</sup> implantation; thermal annealing; SiCN

**PACC:** 6855; 6860

**Article ID:** 0253-4177(2007)03-0415-05

\* Project Supported by the Director Foundation of the Chinese Academy of Sciences (No.936)

† Corresponding author. Email: yzhenliu@gucas.ac.cn

Received 2 September 2006, revised manuscript received 18 October 2006