

# $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ 薄膜的 FTIR 研究\*

郭慧 张伟 朱景兵 苏诚培 邬建根 王季陶 屈逢源

(复旦大学物理系, 上海, 200433)

用低温 PECVD 方法制备出成分连续可变的  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜, 用 FTIR 和 AES 方法分析了薄膜的组分. 实验表明 FTIR 吸收谱可以快速地估计  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜中  $\text{N}/\text{N}+\text{O}$  的比例, 快速灯光退火薄膜的 FTIR 分析表明用 PECVD 制作的  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜用作硅器件钝化膜具有较好的热稳定性.

关键词: PECVD,  $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜, 傅里叶变换红外谱 (FTIR), 俄歇电子谱 (AES), 热退火.

## 1 引言

目前大规模集成电路正在向更小型及集成度更高的方向发展, 需要获得热导率较大的钝化膜. 氮化硅的缺点是热导率不够大, 但具有较好的电学性质和抗钠离子沾污能力, 与氮化硅相比, 碳化硅的最大特点是热导率高, 氮碳化硅薄膜则可能结合氮化硅和碳化硅各自的优点.

已报道的  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  薄膜大多采用热分解化学汽相淀积法制备, 需要在  $1100^\circ\text{C}$  以上的高温分解淀积生长<sup>[1,2]</sup>, F·Maury 等<sup>[3]</sup>在 1987 年用 MOCVD 方法淀积成  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  薄膜, 淀积温度  $750\sim 950^\circ\text{C}$ , 考虑到作为电子和光电器件的钝化膜, 其淀积温度不能太高, 否则会影响衬底器件的性能. 为此, 我们采用低温 ( $150\sim 400^\circ\text{C}$ ) 等离子增强化学汽相淀积 (PECVD) 方法淀积生长  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜. 本文主要报道用傅里叶红外谱 (FTIR) 和俄歇电子谱 (AES) 在不同条件下对我们制备的  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜成分和热稳定性的研究结果.

## 2 实验

$\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜是由氩气稀释的高纯硅烷 ( $\text{SiH}_4$  浓度为 20%), 高纯氨 ( $\text{NH}_3$ ) 和甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 在高频等离子场中反应生成,  $\text{SiH}_4$  流量为 20 sccm. 我们采用复旦大学生产的扩散炉 PECVD 设备, 炉内背景真空度为 1.3 Pa. 淀积时工作压力为 106.6 Pa, 射频源功率为 20~80 W, 频率为 13.56 MHz, 淀积温度为  $300^\circ\text{C}$ , 衬底为双面抛光高阻硅片, 其它制备条件参看表 1.

本文 1990 年 6 月 11 日收到, 最后修改稿 1991 年 3 月 16 日收到.

\* 红外物理国家重点实验室部分资助课题.

表 1  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  薄膜的特征吸收峰和由俄歇电子谱测得的原子组百分比  
 Table 1 Characteristic absorption peaks and the atomic percentages measured by AES for  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  thin films

样品序号	样品类型	$\text{NH}_3$ 流量 (sccm)	$\text{CH}_4$ 流量 (sccm)	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\text{NH}_3/\text{NH}_3+\text{CH}_4$	N/N+O
1	$\text{SiC}_2\text{:H}$	0	900	无	2873	2050	761.8	0	0
2	$\text{SiC}_2\text{N}_y\text{:H}$	100	800	3311	2891	2122.8	800~814.2	0.111	0.35
3	$\text{SiC}_2\text{N}_y\text{:H}$	200	700	3273	2887	2132.9	810~821.5	0.222	0.57
4	$\text{SiC}_2\text{N}_y\text{:H}$	300	600	3205	2890.7	2154.1	825~832.1	0.333	0.71
5	$\text{SiN}_y\text{:H}$	300	0	3153	无	2182.6	850	1.000	1.00

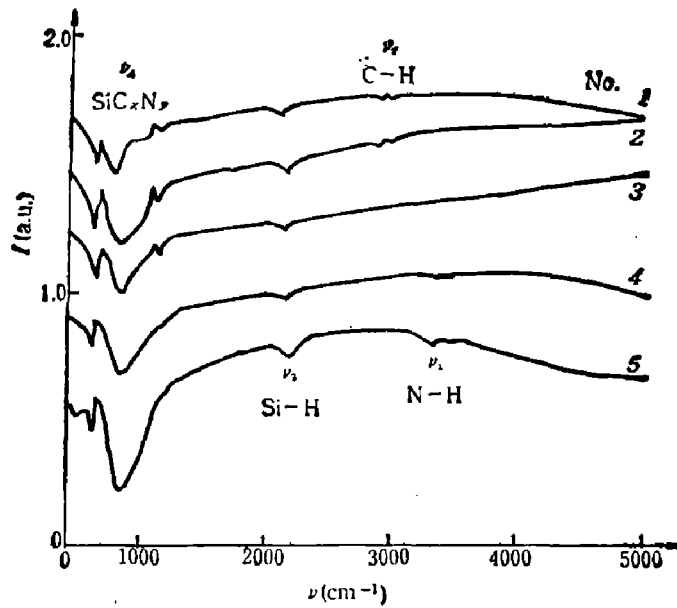
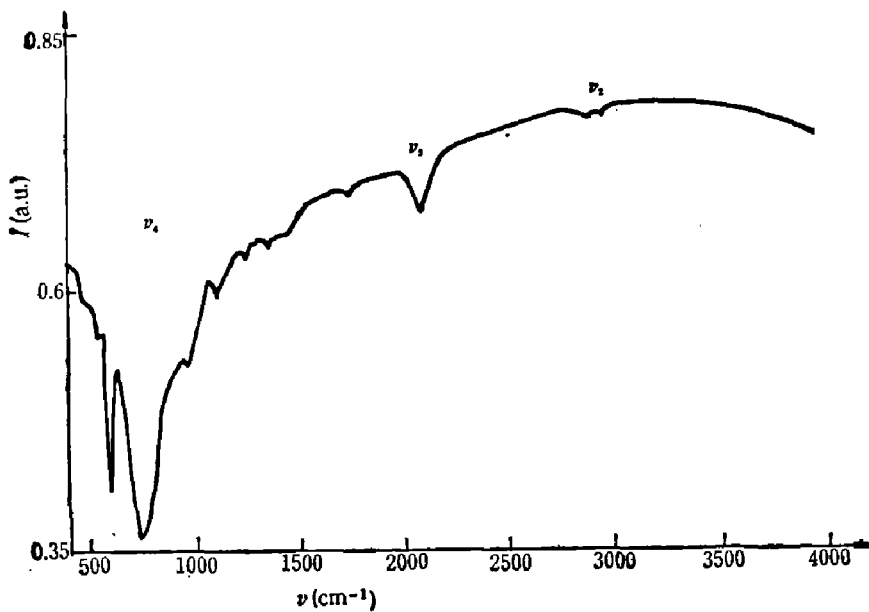
用 Bruker 公司生产的 IFS113 V FTIR 光谱仪在  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  波数范围内对样品进行室温 FTIR 测量, 用 ESCA/LAB-5 系统对不同 PECVD 条件下制备的样品进行 AES 分析. 入射电子束能量为 3kV, 束流为  $50\mu\text{A}$ , 分析室背景真空度为  $10^{-7}\text{ Pa}$ , 样品中 Si, O 和 N 的俄歇强度分别由 SiLVV, OKLL, NKLL 俄歇微分谱确定.

$\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜的热退火用灯光退火装置进行, 该装置采用 24 支 100 W 的管状碘钨灯作辐射源, 用变压器调节交流电压使装置的退火温度连续可调, 用 NiCr-NiAl(EU-2) 温差电偶测量样品的退火温度, 退火时间由继电器自动控制. 石英管中通有  $\text{N}_2$  气以保护样品在高温下不发生氧化. 对表 1 中第 2 类样品分别在 400, 600, 800 和  $1000^\circ\text{C}$  温度下快速退火, 退火时间为 60 s, 然后再进行 FTIR 测量.

### 3 结果与讨论

图 1 是用 PECVD 方法淀积的  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ ,  $\text{SiN}_y\text{:H}$  及  $\text{SiO}_2\text{:H}$  样品的 FTIR 透射谱, 谱中 4 个主要特征吸收峰的位置分别用  $\nu_1\sim\nu_4$  表示, 表 1 列出了各特征峰的位置. 参照有关文献可知道,  $\nu_1$  特征吸收带是薄膜中 N—H 键的伸缩振动引起的<sup>[4]</sup>,  $\nu_2$  对应膜中 C—H 键的伸缩振动频率<sup>[5]</sup>, 而  $\nu_3$  可归因于膜中 Si—H 键对应的伸缩振动吸收<sup>[6]</sup>. 图 1 中  $\nu_3$  较  $\nu_2$  和  $\nu_1$  强, 说明  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜中 H 同 Si 结键的数目多于同 C, N 结键的数目.  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  的  $\nu_2$  很弱, 通常只能在放大的 FTIR 透射谱中分辨出来. 图 2 为 No 1 样品的放大 FTIR 透射谱, 可清楚地看到  $\nu_2$  峰. 由表 1 可看出 No 5 样品的  $\nu_4$  特征吸收带  $850\text{ cm}^{-1}$  对应 Si—N 键的特征伸缩振动频率<sup>[4]</sup>, 而 No 1 样品的  $762\text{ cm}^{-1}$  处的  $\nu_4$  则对应 Si—O 键的特征吸收振动频率<sup>[5]</sup>, No 2, 3, 4  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  样品的  $\nu_4$  则介于  $850$  与  $762\text{ cm}^{-1}$  之间.

图 3 为  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  特征峰  $\nu_4$  的位置与  $\text{NH}_3/\text{NH}_3+\text{CH}_4$  流量比  $R$  的关系曲线. 由图 3 和表 1 可见, 当  $R$  增加  $\nu_4$  向高频方向移动, 而且带宽也比  $\text{SiO}_2\text{:H}$  和  $\text{SiN}_y\text{:H}$  的特征吸收带宽.  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  薄膜的这一频移及带宽变化, 可以解释为  $\nu_4$  吸收带是 Si—C 和 Si—N 键吸收带的重叠. 在  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  膜中同时存在 Si—O 和 Si—N 键, 这两种键的特征吸收峰频率比较接近, 它们的叠加使  $\nu_4$  展宽, 最大吸收频率也随 Si—N 键和 Si—O 键的相对吸收强度而变化. 当 Si—N 键数目与 Si—O 键数目相比增加时,  $\nu_4$  移向 Si—N 键特征吸收带(即高

图 1. PECVD 方法淀积 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 薄膜的 FTIR 谱Fig. 1 FTIR spectrum of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H thin films prepared by PECVD图 2 SiC<sub>x</sub>:H 薄膜的 FTIR 谱Fig. 2 FTIR spectrum of SiC<sub>x</sub>:H thin films

频端)。

图 3 同时示出由俄歇谱测得的 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 薄膜组分比  $r(N/N+O)$  随淀积气体流量比  $R(NH_3/NH_3+CH_4)$  的变化曲线, 当  $R$  增加时,  $r$  也随着增加, 膜中 Si—N/(Si—H) + (Si—H) 键数量比增加,  $\nu_4$  向高频端 ( $850\text{ cm}^{-1}$ ) 移动, 使膜的结构更接近 SiN<sub>y</sub>:H; 反之,  $R$  减小使  $r$  和 Si—N/(Si—N) + (Si—O) 键数目之比减小,  $\nu_4$  向低频端 ( $762\text{ cm}^{-1}$ ) 移动, 膜的结构更接近 SiC<sub>x</sub>:H。图 3 中两条曲线表明, 根据 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 薄膜的特征峰  $\nu_4$  的位置可以估算组分比  $r$ 。与 AES 方法相比, FTIR 的显著优点是快速。

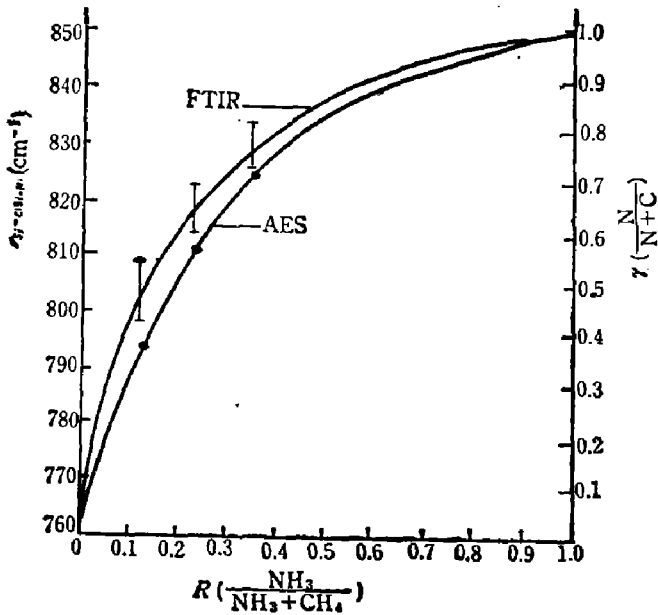


图3 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 特征吸收峰 ν<sub>4</sub> 与 NH<sub>3</sub>/(NH<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>) 流量比 R 及 N/(N+C) 原子组份比 r 关系

Fig. 3 Characteristic absorption peaks ν<sub>4</sub> vs NH<sub>3</sub>/(NH<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>) and N/(N+C) of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H thin films

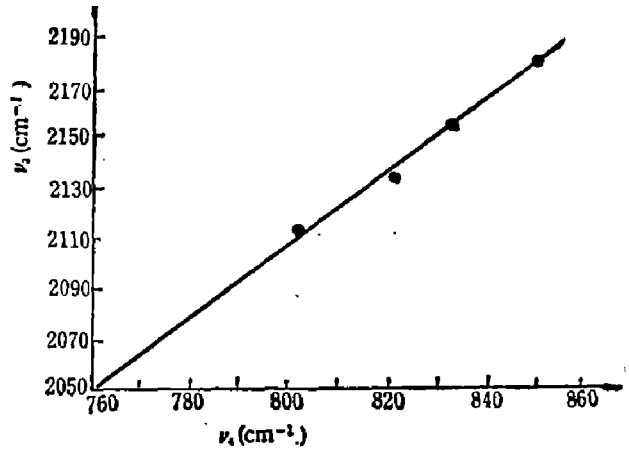


图4 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 薄膜特征吸收峰 ν<sub>4</sub> 与 Si—H 峰 ν<sub>3</sub> 的关系图

Fig. 4 Characteristic absorption peaks ν<sub>4</sub> of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H thin films vs peaks ν<sub>3</sub> of Si—H

图4表明 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 特征吸收峰 ν<sub>4</sub> 与 Si—H 峰 ν<sub>3</sub> 的关系, 可见 ν<sub>4</sub> 与 ν<sub>3</sub> 呈线性关系. 即当 r 增加时, ν<sub>4</sub> 向高频端移动, ν<sub>3</sub> 也相应地向高频端移动, 也就是 Si—H 键的峰值位置受到 O 和 N 浓度的制约. 由图4还可看出, 根据 Si—H 峰的位置也能基本估算 r.

安井宽治等<sup>[6]</sup>曾经用以下公式由 Si—H 键的吸收带估算不同条件下制得的薄膜中 Si—H 键的氢浓度<sup>[6]</sup>为

$$N_{\text{Si-H}} = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega_0} d\omega,$$

式中 N<sub>Si-H</sub> 为样品 Si—H 键中 H 的含量, α 为吸收系数, ω 和 ω<sub>0</sub> 分别为波数和峰值波数,

A = 1.4 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-2</sup> 为常数. 我们用上式估算经过不同退火温度的 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 样品的 Si—H 键中氢的浓度. 由于 Si—H 键的峰比较强, 可以采用不同退火温度样品的 H 浓度的变化大致估计薄膜的热稳定性.

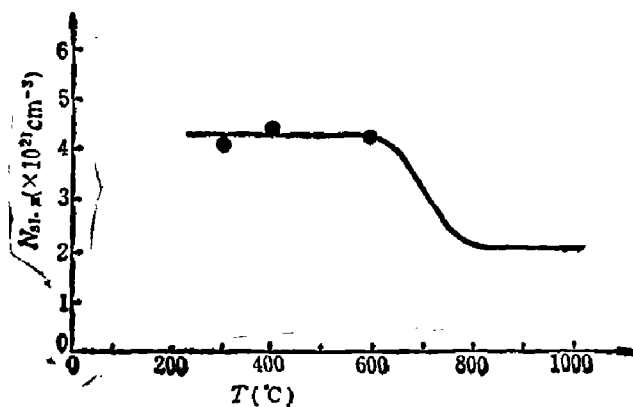


图5 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 薄膜的 Si—H 键中氢的含量 N<sub>Si-H</sub> 与退火温度 T 的关系图

Fig. 5 Hydrogen content in Si—H bonds of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H thin films N<sub>Si-H</sub> vs annealing temperature

图5示出对退火样品按上式算得的 N<sub>Si-H</sub> 与退火温度 T 的关系, SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 薄膜中的 Si—H 键特征吸收带经 600°C 以下快速灯光退火 60 s 后没有明显变化, 经 800°C 以上快速灯光退火 60 s 后, 样品中 Si—H 键的吸收强度明显下降. 图5还表明, 我们用 PECVD 方法制备的 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:

H 样品经 600°C 以下快速灯光退火后仍有较好的热稳定性。

## 4 结 论

在淀积温度  $T$  和射频源功率  $P$  不变的情况下,  $\frac{N}{N+O}$  百分比  $r$  随淀积气体  $\frac{NH_3}{NH_3+CH_4}$  的流量比  $R$  的增大单调上升, 而 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 的特征吸收峰  $\nu_4$  的波数也随  $R$  的增大单调上升, 两者基本吻合, 因此, 由  $\nu_4$  的位置可以快速得到  $r$  的近似值。通过对 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 薄膜的 FTIR 测量, 还得到 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 特征峰  $\nu_4$  与 Si—H 峰  $\nu_3$  的关系。由于  $\nu_4$  与  $\nu_3$  呈线性关系, 也可以从  $\nu_3$  估算  $r$ 。

红外吸收透射谱测量表明经 600°C 以下快速灯光退火 60 s 的 SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H 薄膜具有良好的热稳定性。图 3 中,  $\nu_4$  的相对平均值分散性约在  $\pm 15\%$  以内, 可能是由于薄膜表面吸附水汽造成, 也可能由于样品的均匀性和重复性不够良好所致, 这方面尚需进一步的研究。

致谢: 对于中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放实验室主任, 复旦大学兼职教授沈学础研究员对本工作的大力支持, 对于复旦大学物理系表面研究国家实验室主任王迅教授对本工作的支持, 作者在此一并表示衷心感谢。

## 参 考 文 献

- 1 Nickle J J et al. *J. Less-Common. Met.*, 1974; **37**: 319
- 2 Hirai T et al. *J. Mater. Sci.*, 1981; **16**: 17
- 3 Maury F et al. *Proc. of the 10th Inter. Conf. on CVD*, 1987; 1080
- 4 Budhani R C et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1987; **A5**(4): 1644
- 5 Cathrine Y et al. *Thin Solid Films*, 1980; **70**: 101
- 6 安井 宽治 et al. *真空(日)*, 1988; **31**: 175

## FTIR STUDIES OF $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ THIN FILMS\*

GUO HUI, ZHANG WEI, ZHU JINBING, SU CHENGPET,  
WU JIANGEN, WANG JITAO, QU FENGYUAN

*(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)*

$\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  thin films with continuously variable compositions have been prepared by using the plasma-enhanced chemical vapor-deposition (PECVD) method. The composition of the films is analyzed by using FTIR and AES. The experimental results show that the ratio of  $\text{N}/(\text{N}+\text{O})$  in the  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  films can be obtained rapidly from the FTIR absorption spectrum. Analyses of films thermally annealed rapidly by using FTIR indicate that the passivated films, which have been prepared by PECVD, have good thermal stabilities.

**Key words:** plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), Fourier transform infrared spectra (FTIR), Auger electron spectra (AES),  $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  thin films, thermal annealing.

---

\* The Project Partly supported by the National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences.