

文章编号: 0253-2239(2010)10-2782-06

用于微测辐射热计氮化硅薄膜特性与结构研究

周 东 许向东 王 志 王晓梅 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘要 氮化硅($\text{SiN}_x\text{:H}$)薄膜通常用作微测辐射热计焦平面阵列的支撑层、绝缘或隔热层。通过射频等离子体增强化学气相沉积(PECVD)制备了富硅型($0.80 \leq x \leq 1.16$)氮化硅薄膜,利用 X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶红外透射光谱(FTIR)分析了薄膜的微观结构。发现薄膜内部保存了 Si_3N_4 基本结构单元,除此之外,波数位于 790 , 820 和 950 cm^{-1} 的 Si-N 键的伸缩振动峰分别对应为 $\text{Si}_3\text{-Si-N}$, $\text{N}_2\text{-Si-H}_2$, 及 H-Si-N_3 结构单元;运用曲率方法测量了不同硅烷(SiH_4)流量条件下制备的氮化硅薄膜样品的残余应力,发现薄膜应力一般表现为张应力,但随着硅烷流量的增大,薄膜的张应力减小。理论分析发现, H-Si-N_3 结构单元使薄膜呈现张应力,而 $\text{Si}_3\text{-Si-N}$ 结构单元以及 Si-Si 键相对地表现为压应力。因此,通过优化制备工艺,获取理想的薄膜微观结构,能更理性地调控薄膜的残余应力。

关键词 薄膜;微测辐射热计焦平面阵列;氮化硅薄膜;残余应力;微观结构;傅里叶红外透射光谱

中图分类号 TN215 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103010.2782

Study on Characteristics and Structures of Amorphous Silicon Nitride Thin Films Applied in Micro-Bolometer

Zhou Dong Xu Xiangdong Wang Zhi Wang Xiaomei Jiang Yadong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China)

Abstract Silicon nitride films are widely used in micro-bolometer focal plane arrays as supporting layer and insulation layer. In this paper, silicon-rich hydrogenated amorphous silicon nitrides ($\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$, $0.80 \leq x \leq 1.16$) were prepared by radio-frequency plasma-enhanced vapor deposition. The film microstructures were analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transmission infrared spectroscopy (FTIR). Results reveal that $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ contain the basic structural units of Si_3N_4 . Moreover, the Si-N stretching modes located at 790 , 820 and 950 cm^{-1} , are ascribed to $\text{Si}_3\text{-Si-N}$, $\text{N}_2\text{-Si-H}_2$, and H-Si-N_3 configurations, respectively. The residual stresses were measured by curvature measurement, indicating that the residual stress in the film generally exhibits tension, but this tensile stress gradually decreases while the SiH_4 flow rate increases. The theoretical analysis shows that the H-Si-N_3 configuration is helpful for developing tensile stress, while the $\text{Si}_3\text{-Si-N}$ and Si-Si configurations are helpful for compressive stress. Therefore, by optimizing the processing conditions, $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$, with suitable microstructures can be prepared, by which the film stress can be better controlled.

Key words thin films; micro-bolometer focal plane arrays; silicon nitride thin films; residual stress; micro-structure; Fourier transmission infrared spectroscopy

1 引 言

氮化硅($\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$)薄膜通常采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)来制备,并且, $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$

薄膜通常被制备成非化学计量比(即 $x \neq 1.33$)。通过改变 $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 的制备工艺条件,能在较宽的范围内调节其微观结构,从而改变薄膜的物理性能。

收稿日期: 2010-06-12; 收到修改稿日期: 2010-08-03

作者简介: 周 东(1982—),男,硕士研究生,主要从事 PECVD 介质薄膜的制备和微结构等方面的研究。

E-mail: zduestc@163.com

导师简介: 许向东(1969—),男,博士,副教授,主要从事光电薄膜及敏感材料分析等方面的研究。

E-mail: xdxu@uestc.edu.cn

在微测辐射热计焦平面阵列中,薄膜残余应力是一个重要的性能参数,因为它可能会引起器件变形,甚至改变材料的各种性能^[1~3]。例如,在微测辐射热计微桥结构中,过高的薄膜张应力会使微桥发生断裂,而过高的压应力则会使微桥发生翘曲。由于氮化硅薄膜是非制冷红外微测辐射热计的重要结构材料,所以,研究该薄膜的物理性能以及其对应的微观结构显得尤为重要,并一直受到学术界与工业界的密切关注。遗憾的是,目前为止,国内外相关报道较少。

现提出的关于 $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 微结构模型中,大部分模型都是建立在以硅为中心的四面体结构单元基础上的。根据 Ren^[4] 和 Robertson^[5] 对电子态密度的计算结果,电子态结构完全由短程序确定,目前普遍采用随机成键的结构模型(RBM)^[6]。在 RBM 模型中,有 5 种基本的四面体单元: $\text{Si}(\text{Si}_{4-n}\text{N}_n)$, $n=0,1,2,3,4$ 。Bustarret 等^[7] 通过等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法制备了富 Si 型的氮化硅薄膜,红外光谱发现在 $750\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围内存在 5 个明显的峰值。Lucovsky^[8] 以及 Scardera 等^[9] 认为 790 cm^{-1} 波数处应为 $\text{Si}_3\text{-Si-N}$ 结构,另外 Scardera 等^[9] 认为富硅薄膜中在 970 cm^{-1} 波数处对应为 H-Si-N_3 结构单元,而 Lin 和 Lee^[10] 发现薄膜在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 淬火后, H-Si-N_3 中 Si-H 键断裂, 970 cm^{-1} 峰消失,并在 1070 cm^{-1} 出现结构为 Si-N_4 的新峰。Bandet 等^[11] 通过 PECVD 法制备了 N/Si 原子比为 1.4 的氮化硅薄膜,发现薄膜保留了 Si_3N_4 的基本结构单元,并发现在 $820, 1015$ 和 1050 cm^{-1} 处对应的结构单元分别为 $\text{N}_2\text{-Si-H}_2$, $\text{N}_3\text{-Si-H}$, $\text{N}_4\text{-Si}$ 。

目前,对于微测辐射热计焦平面阵列氮化硅薄膜的研究,多数学者只关注于薄膜的制备和宏观应力的控制,如采用“条件优化法”或“结构优化法”以达到调控薄膜应力的目的,但是,极少关注薄膜微观结构对应力等的影响。本文不仅通过“条件优化法”来调控氮化硅薄膜的应力,更重要的是,通过对薄膜微观结构的研究、探究薄膜应力产生的内在原因,为将来更好地优化微测辐射热计结构、控制工艺条件创造条件。

许多研究表明 $x=0.80$ 是 $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜性能和结构转折点^[12,13],因此,通过改变硅烷(SiH_4)流量,着重制备了富硅型($0.80\leq x\leq 1.16$)氮化硅薄膜,并运用曲率方法测量相关薄膜的残余应力。此外,采用 X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶红外透射光谱仪(FT-IR)技术,表征相关薄膜的微观结构,

在此基础上,探究薄膜应力与微观结构的关系。

2 实 验

采用 PECVD 方法,通过分解硅烷和氨气制备了 $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜系,衬底采用直径为 150 mm 的单晶硅片(100)。为了清洁薄膜表面, $\text{Si}(100)$ 晶片在 piranha 溶液($\text{H}_2\text{O}_2\text{:H}_2\text{SO}_4$ 的摩尔体积比为 3:7)中预处理 10 min ;然后,在室温下,放在稀释的氢氟酸溶液中浸泡 90 s ,以去除有机污染物和表面氧化物;最后,用氮气吹干,将 $\text{Si}(100)$ 衬底转移到 PECVD 系统(STS, Multi-plex)中沉积。沉积参数包括:基片温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$,气体总压力 80 Pa ,射频功率 600 W ,射频频率为 13.56 MHz ,氨气流量 30 mL/min 。保持以上参数不变,硅烷流量逐渐增加: $6, 10, 20, 30, 40, 50\text{ mL/min}$ 。制备好的样品分别命名为 HF1, HF2, HF3, HF4, HF5, HF6。运用以下仪器对薄膜进行分析:扫描电子显微镜(SEM, JSM-5900 LV)、应力测量仪(FLX-2320-s)、X 射线衍射仪(XRD, Bede DI)、傅里叶红外光谱仪(FTIR, Thermo70)和 X 射线光电子能谱(XPS, PHIQuanteraSXM)。

3 结果与讨论

首先,用 FLX-2320-s 型应力仪测量所制备氮化硅薄膜的残余应力,其双轴薄膜应力通过 Stoney 公式^[14]计算:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (1)$$

式中 R_0 和 R 分别为薄膜成膜前后 Si 衬底的曲率半径; t_s 和 t_f 分别为衬底 Si 和氮化硅薄膜的厚度; E_s 为衬底的杨氏模量,对于 Si 衬底有 $E_s/(1-\nu_s)=180.5\text{ GPa}$, ν_s 为泊松比; $\sigma>0$ 时呈张应力, $\sigma<0$ 时呈压应力。图 1 为薄膜残余应力与 SiH_4 流量的关系曲线图,揭示了利用射频 PECVD 制备的氮化硅薄膜一般表现为张应力;随着 SiH_4 流量增大,薄膜张应力呈下降趋势;其中,当 SiH_4 流量为 30 mL/min 时,所制备的氮化硅薄膜的应力趋于零。虽然薄膜残余应力是热应力、本征应力、其他附加应力等的叠加,但在文中,薄膜的生长环境和过程基本相似,所以,薄膜的热应力及附加应力相差不大。然而,采用应力仪测出不同氮化硅薄膜的残余应力有较大的差异,其原因应归结为薄膜本征应力的不同。

图 2 为 PECVD 制备 $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的 XRD 谱图。图 2 显示,在 $61.6^\circ, 70^\circ$ 测量到的是 Si 衬底的

(220)和(400)晶面的衍射峰;除此之外,在 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 范围内,没有发现任何明显的氮化硅衍射峰。该图清楚表明,低温(300°C)PECVD技术制备的氮化硅膜为非晶态结构。所以,相关薄膜的微观结构变化,应该通过其它技术手段来表征。而且,结合图1和图2,可以预测,PECVD氮化硅薄膜的应力状态与其化学结构紧密相关。

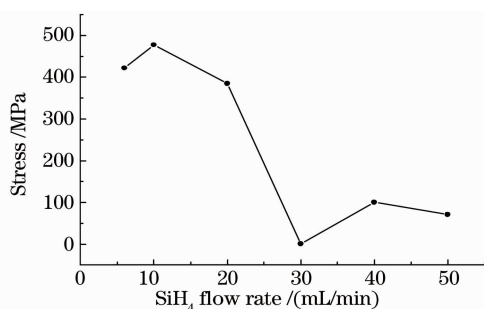


图1 氮化硅薄膜应力与 SiH_4 流量关系曲线

Fig. 1 Relation between stress in $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ film and SiH_4 flow rate

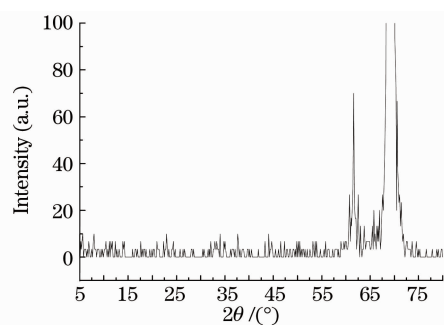


图2 PECVD制备的 $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的XRD谱图

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of the $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ film deposited by PECVD

为了深入研究氮化硅薄膜应力与其内部化学结构之间的关系,以下试验选择了HF2, HF4, HF6三个样品,并分别运用XPS和FTIR对薄膜的微观结构进行表征。

首先,薄膜的元素组成利用XPS技术测量。通过标定,并对收集的XPS的 $\text{Si}2\text{p}$ 及 $\text{N}1\text{s}$ 谱图进行计算,获得3个薄膜的 N/Si 原子比为:HF2样品, $x=1.16$;HF4样品, $x=0.98$;HF6样品, $x=0.80$ 。XPS结果表明,3个样品的化学组成明显不同,随着硅烷流量的增大, N/Si 原子比逐渐减小。由此可见,薄膜张应力相应减小(图1)的原因与薄膜中 Si , N 原子含量的变化有很大关联^[15]。

将3个样品再分别进行FTIR测量,以确定其结构的变化。测量红外光谱时,仪器的分辨率为 2cm^{-1} ,扫描累加64次。图3为三个样品的FT-IR

吸收光谱图。该图表明,3个样品均在 $750\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 的波数范围出现强的吸收带,对应于薄膜中 Si-N 键的对称伸缩振动峰。此外,在 610cm^{-1} 处出现一个尖锐的强峰,为 Si-H 键的弯曲振动峰; 1108cm^{-1} 为硅衬底的 Si-O-Si 键的不对称伸缩振动峰^[16]; 1180cm^{-1} 为 N-H 键的弯曲振动峰;在 $1400\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 的波数范围内出现的一些杂峰,为空气中的水气的影响; 2200cm^{-1} 左右为 Si-H 的对称伸缩振动峰; 3340cm^{-1} 左右为 N-H 的对称伸缩振动峰。由图3可知,随着硅烷流量的增大, Si-H 的对称伸缩振动峰逐渐增高,而 N-H 的对称伸缩振动峰逐渐降低,这表明 Si-H 键的浓度在增大,而 N-H 键浓度在减小。

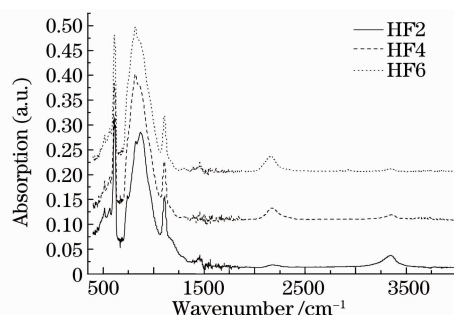


图3 通过PECVD制备 $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的FTIR吸收光谱图

Fig. 3 FTIR absorption spectra of $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ films deposited by PECVD

图4为 $650\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 波数范围内3个薄膜的归一化光谱图。由图4可见,3个样品在 $700\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 的波数范围内都存在5个相对明显的峰,峰值分别为 $740, 790, 820, 870$ 和 950cm^{-1} 。这表明,3个薄膜都包含如下4种结构单元: $\text{Si}_3\text{-Si-N}$, $\text{N}_2\text{-Si-H}_2$, Si_3N_4 及 H-Si-N_3 ,此外, 740cm^{-1} 峰对应的是 $\text{N}_2\text{-Si-H}_2$ 非对称伸缩振动峰。

氮化硅薄膜中 Si-N , Si-H 和 N-H 键浓度

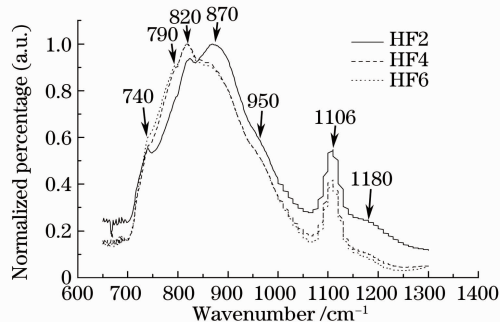


图4 氮化硅薄膜归一化FTIR吸收光谱图

Fig. 4 Normalized FTIR absorption spectra of the as-prepared $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ films

可通过计算为^[17]

$$N(X-Y) = K(X-Y) \int_{\text{band}} \alpha(\omega) d\omega, \quad (2)$$

式中 $N(X-Y)$ 为 $X-Y$ 键浓度, $K(X-Y)$ 为各伸缩振动键的红外吸收截面系数, $\alpha(\omega) = 2.303 A/t$ 为吸收系数(其中 t 为薄膜厚度, t 值均通过 SEM 测得, A 为吸收度), $\int \alpha(\omega) d\omega$ 为红外吸收面积。采用 Lanford 和 Rand^[17] 运用 $K = 1/(2.303\delta)$ (其中 δ 为各键的红外吸收截面) 计算得到 $K(N-H)$ 和 $K(\text{Si}-H)$ 值, 它们分别为 $8.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ 和 $5.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$; 另外, 假设薄膜中不含有 $N-N$ 键, 运用同样的方法计算得到 $K(\text{Si}-N) = 2.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ 。

Bustarret 等^[7] 计算了化学计量比的氮化硅薄膜的 $K(\text{Si}-N) = 2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$, 该值与本文所采用的非常接近。

为了更加深入地研究氮化硅 $\text{Si}-N$ 键的结构, 将 3 个样品的 $\text{Si}-N$ 键 FTIR 吸收光谱通过高斯拟合, 拟合误差均小于 10^{-5} , 耦合度均大于 0.997。拟合结果如图 5 所示, 其中的峰结构、峰值、半峰全宽及面积总结在表 1 中。在表 1 的数据中, 峰值、半峰全宽及面积的拟合误差分别为 $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\pm 4\%$; 另外, $K(N-H)$ 和 $K(\text{Si}-H)$ 值的计算误差为 $\pm 5\%$, $K(\text{Si}-N)$ 的计算误差大约为 $\pm 10\%$ 。

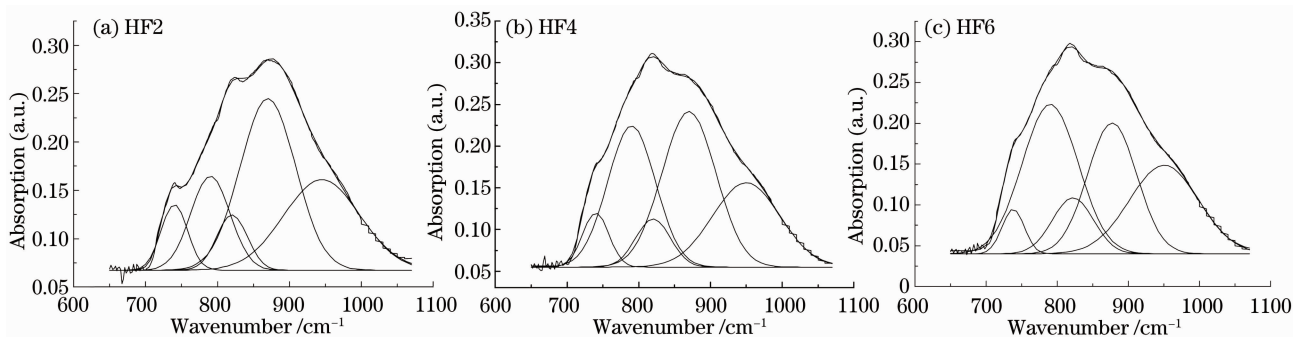


图 5 不同氮化硅薄膜 $\text{Si}-N$ 键高斯拟合。(a) HF2, (b) HF4, (c) HF6

Fig. 5 Gaussian fitting of the $\text{Si}-N$ absorption bands for various $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ films. (a) HF2, (b) HF4, (c) HF6

表 1 利用 FTIR 吸收光谱计算的氮化硅薄膜的各种化学键浓度

Table 1 Various chemical bond concentrations for the as-prepared $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ films calculated by using the FTIR absorption spectra

Sample	Thickness / nm	Vibration type / Stretching vibration	Peak / cm^{-1}	FWHM / cm^{-1}	$\int \alpha(\omega) d\omega /$ 10^5 cm^{-2}	Bond concentration / 10^{22} cm^{-3}	
HF2	251.25	$\text{Si}_3-\text{Si}-\text{N}$	790	54	6.66	1.28	
		$\text{Si}-\text{N}$	$\text{H}_2-\text{Si}-\text{N}_2$	820	43	3.06	7.57
			Si_3N_4	870	77	17.15	
			$\text{H}-\text{Si}-\text{N}_3$	950	106	12.45	
		$\text{Si}-\text{H}$	2190	123	0.78	0.45	
		$\text{N}-\text{H}$	3332	121	2.21	1.81	
HF4	262.25	$\text{Si}_3-\text{Si}-\text{N}$	790	67	12.45	2.61	
		$\text{Si}-\text{H}$	$\text{H}_2-\text{Si}-\text{N}_2$	820	48	3.06	8.69
			Si_3N_4	870	75	15.43	
			$\text{H}-\text{Si}-\text{N}_3$	950	94	10.43	
		$\text{Si}-\text{H}$	2178	110	1.78	1.05	
		$\text{N}-\text{H}$	3334	118	1.20	0.98	
HF6	288.30	$\text{Si}_3-\text{Si}-\text{N}$	790	79	14.43	3.03	
		$\text{Si}-\text{N}$	$\text{H}_2-\text{Si}-\text{N}_2$	820	57	3.96	8.42
			Si_3N_4	870	69	11.12	
			$\text{H}-\text{Si}-\text{N}_3$	950	97	10.57	
		$\text{Si}-\text{H}$	2160	111	3.08	1.82	
		$\text{N}-\text{H}$	3337	91	0.41	0.33	

表 1 结果表明,随着硅烷流量的增大, Si-H 键浓度明显增加,而 N-H 键浓度减小趋势明显;并且,值得注意的是, Si₃-Si-N 的相对含量逐渐增多,而 H-Si-N₃ 的相对含量却逐渐减少。

此外, Yin 等^[7,20] 假设 α -SiN_x:H 薄膜不含有 N-N 和 H-H 键,据此推断出原子浓度与键浓度之间的关系等式^[7,20]

$$4N(\text{Si}) = N(\text{Si}-\text{N}) + N(\text{Si}-\text{H}) + 2N(\text{Si}-\text{Si}), \quad (3)$$

表 2 氮化硅薄膜各键浓度及原子浓度 (10²² cm⁻³)

Table 2 Bond and atom concentrations for α -SiN_x:H films obtained from FTIR (10²² cm⁻³)

Sample	Film composition	N/Si	N(Si-N)	N(Si-H)	N(N-H)	N(Si-Si)	N(Si)	N(N)	N(H)
HF2	Si _{0.33} N _{0.39} H _{0.28}	1.16	7.57	0.45	1.81	1.37	2.69	3.12	2.26
HF4	Si _{0.38} N _{0.38} H _{0.24}	0.98	8.69	1.05	0.98	1.72	3.30	3.22	2.03
HF6	Si _{0.42} N _{0.33} H _{0.25}	0.80	8.42	1.82	0.33	2.17	3.65	2.92	2.15

由表 2 可知,随着硅烷流量的增大, N(Si-N) 浓度虽有增大的趋势,但是,在 SiH₄ 流量为 30 mL/min 时, Si-N 键的浓度达到最大值 (8.69 × 10²² cm⁻³)。而且,当 SiH₄ 流量为 10 mL/min 时,薄膜中 N(Si-Si) 为 1.37 × 10²² cm⁻³;随着 SiH₄ 流量增大到 50 mL/min 时, N(Si-Si) 为 2.17 × 10²² cm⁻³, 该值近似为 N(Si-N) = 8.42 × 10²² cm⁻³ 的 1/4。此结论也说明该薄膜中含有较多的 Si₃-Si-N 结构,这与表 1 分析的结果相类似。从上面对 Si-Si 键的分析结果可知,薄膜中含有一定的 Si-Si 键, Si-Si 键的存在可能对薄膜的性能具有较大的影响^[18]。另外,从原子角度观察发现,富 Si 薄膜中 H 原子含量为 24%~28%,该结论与 Lanford 等^[17] 结论相似。值得注意的是,随着 SiH₄ 流量增大, SiH₄ 受到等离子作用,分解出来的 Si 活性粒子增多,这样,薄膜中 Si 原子与 N 结合之后,多余的 Si 原子形成 Si-Si 键、Si-H 键与 Si-N 主体连接,存在于薄膜当中,从而导致沉积在薄膜中 Si 原子浓度随着增大。

此外,由图 1 可知,随着硅烷流量的增大,薄膜的张应力逐渐减小,但是,当 SiH₄ 流量大于 30 mL/min 时,薄膜的张应力又有所增大。由表 1 和表 2 可知,随着硅烷流量的增大,含 Si 量高的 Si-N 键的结构单元的浓度在增大,而含 N 量高的 Si-N 键的结构单元浓度却在减小,此外, Si-H 键和 Si-Si 键浓度明显增加,而 N-H 键浓度减小趋势明显。综上所述,氮化硅薄膜内应力的原因可能归结为:1) H-Si-N₃ 结构单元形成以硅为中心的四面体,键长和键角相对受到了限制,不容许适当放

$$3N(\text{N}) = N(\text{Si}-\text{N}) + N(\text{N}-\text{H}), \quad (4)$$

$$N(\text{H}) = N(\text{Si}-\text{H}) + N(\text{N}-\text{H}). \quad (5)$$

式中 N(X-Y) 为 X-Y 键浓度, N(X) 为 X 原子浓度。将表 1 中的 Si-N, Si-H, N-H 键浓度及 XPS 测得的 N/Si 比代入(3)~(5)式,计算得到 Si-Si 键的浓度、及各个原子的浓度,相关计算结果如表 2,其中 N(Si-Si) 键浓度误差为 ±0.9 × 10²² cm⁻³。

宽,并吸附在界面内,由于空间约束的限制,从而对薄膜产生拉伸应力^[19];2) Si₃-Si-N 富 Si 型结构单元以及 Si-Si 键相对地表现为压应力^[19];3) H 原子与 N 或 Si 原子键合,在一定程度上改变了 Si-N 成键的网络结构、以及化学键的键长和键角,从而对内应力也具有一定的调制作用。

研究结果表明,如果需要制造呈张应力、桥面向下弯曲的微测辐射热计微桥,应采用含 H-Si-N₃ 结构单元较多的氮化硅膜作为微桥的支撑及绝缘材料;反之,如果需要制造呈压应力、桥面向上弯曲的微测辐射热计微桥,应制备含 Si₃-Si-N 等结构单元较多的氮化硅膜。所以,通过微结构分析,可以从理论上指导实验,制备更合适的氮化硅薄膜,更好地对微测辐射热计焦平面阵列进行调控。

4 结 论

运用射频 PECVD 方法,控制工艺条件,改变硅烷流量,制备了非晶氮化硅薄膜,并利用应力仪测量了样品薄膜的残余应力、研究其变化规律。利用 XPS 和 FTIR 技术,结合随机成键结构模型,分析了 PECVD 制备的氮化硅薄膜的微观结构。研究发现薄膜内部保存了 Si₃N₄ 的基本结构单元,另外还含有 Si₃-Si-N, N₂-Si-H₂, 及 H-Si-N₃ 结构单元。随着硅烷流量的增加,薄膜的 N/Si 原子比减小,薄膜中 Si₃-Si-N 结构单元浓度增大, Si-Si 键浓度发生增大,而 H-Si-N₃ 结构单元浓度相对减少。结合薄膜的残余应力和微结构分析得出, H-Si-N₃ 结构单元等使薄膜呈现张应力,而 Si₃-Si-N 结构单元以及 Si-Si 键相对地表现为压应

力,并且 H 原子还调制了薄膜的网络结构、对薄膜的内应力也具有一定的调制作用。研究表明,通过设计合理的工艺条件,改变薄膜的微观结构,可以有效地减小氮化硅薄膜的残余应力,还可能保证微测辐射热计微桥呈现出特定方向、特定大小的物理形变;通过微结构分析获得的理论指导,有助于寻找更合适的氮化硅薄膜,以保证微桥对特殊的红外波段(如 $3\sim 14\ \mu\text{m}$)具有较好的吸收性能,提高微测辐射热计的综合指标。

参 考 文 献

- Xiao Qiling, He Hongbo, Shao Shuying *et al.*. Influence of deposition temperature on residual stress of yttria-stabilized zirconia thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5): 1007~1011
肖祁陵, 贺洪波, 邵淑英等. 沉积温度对氧化钇稳定氧化锆薄膜残余应力的影响[J]. *光学学报*, 2008, **28**(5): 1007~1011
- Fang Ming, Shao Shuying, Shen Xuefeng *et al.*. Evolution of growth stress of HfO₂ thin film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1734~1739
方 明, 邵淑英, 沈雪峰等. HfO₂ 薄膜生长应力演化研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1734~1739
- Zhu Pei, Zhu Jianqiang. Influences of the substrate stress on element surface figure in vacuum evaporating deposition[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 477~479
祝 沛, 朱健强. 真空蒸镀过程基底应力对元件面形的影响[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 477~479
- S. Y. Ren, W. Y. Ching. Electronic structures of β - and α -silicon nitride[J]. *Phys. Rev. B*, 1981, **23**(10): 5454~5463
- J. Robertson, M. J. Powell. Gap states in silicon nitride[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44**(4): 415~418
- A. Simunek, G. Wiech. Determination of local structure using X-ray emission spectroscopy: hydrogenated α -SiN_x and α -SiO_x[J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 192-193: 161~164
- E. Bustarret, M. Bensouda, M. C. Habrard. Configurational statistics in α -Si_xN_yH_z alloys: A quantitative bonding analysis[J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **38**(12): 8171~8184
- G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao *et al.*. Oxygen-bonding environments in glow-discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films[J]. *Phys. Rev. B*, 1983, **28**(6): 3225~3233
- G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer *et al.*. Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(10): 104310
- K. C. Lin, S. C. Lee. The structural and optical properties of α -SiN_x:H prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition[J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(11): 5474~5483
- J. Bandet, B. Despax, M. Caumont. Nitrogen bonding environments and local order in hydrogenated amorphous silicon nitride films studied by Raman spectroscopy[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(11): 7899~7904
- R. Carius, K. Jahn, W. Siebert *et al.*. Photoluminescence in amorphous alloys: α -SiO_x:H, α -SiN_x:H, α -Si_xC_{1-x}:H[J]. *J. Lumin.*, 1984, 31-32: 354~356
- J. M. Lopez Villegas, B. Garrido, M. S. Benrakkad. Percolation behavior in the electrical characteristics of hydrogenated amorphous silicon nitride films[J]. *Mater. Res. Soc.*, 1992, **258**: 655~660
- G. G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1909, **82**: 172~175
- Yu Ying, Luo Zongzi, Weng Xinqiao. Study on the stress of silicon nitride thin films prepared by PECVD[C]. *SPIE*, 2004, **5774**: 212~215
- P. K. Bhan, R. Ashokan. Fourier transform infrared study of thermally grown SiO₂ in the presence of 1,1,1, trichloroethane[J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(5): 2387~2392
- W. A. Lanford, M. J. Rand. The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitrides[J]. *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**(4): 2473~2477
- D. Jousse, J. Kanicki, J. H. Stathis. Observation of multiple silicon dangling bond configurations in silicon nitride[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**(11): 1043~1045
- Martin T. K. Soh, N. Savvides, A. Charles *et al.*. Local bonding environment of plasma deposited nitrogen-rich silicon nitride thin films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(9): 093714
- Z. Yin, F. W. Smith. Optical dielectric and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films: experimental results and effective-medium-approximation analysis[J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **42**(6): 3666~3675