

# PECVD 法制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜致密性的特性

肖和平 孙如剑 马祥柱 杨凯 张双翔

扬州乾照光电有限公司, 江苏 扬州 225101

**摘要** 应用等离子体增强化学气相淀积(PECVD)法制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜,并用折射率来表征致密性。研究了 SiO<sub>2</sub> 薄膜致密性与射频(RF)功率、基板温度、腔内压强、N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 流量比的关系。通过 Filmetrics 薄膜测厚仪 F20 测量了薄膜的折射率,用聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)测量了表面微结构。利用能量弥散 X 射线(EDX)分析薄膜中 Si、O、N 元素含量随工艺参数变化对致密性的影响。进行多因子实验设计(DOE),得出了各种条件下最优的折射率与结构的生长条件,并研究了 SiO<sub>2</sub> 薄膜致密性随工艺条件变化的机理。

**关键词** 薄膜; 等离子体增强化学气相淀积; SiO<sub>2</sub>; 致密性

**中图分类号** TN305 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP53.123101

## Characteristics of Compactness of SiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by PECVD Method

Xiao Heping Sun Rujian Ma Xiangzhu Yang Kai Zhang Shuangxiang

Yangzhou Changelight Co., Ltd., Yangzhou, Jiangsu 225101, China

**Abstract** Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method is applied to prepare SiO<sub>2</sub> thin films, and the compactness is characterized by refractive index. The relationship between SiO<sub>2</sub> thin film compactness and radio-frequency (RF) power, substrate temperature, chamber pressure, N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> flow rate is studied. Refractive index is measured by Filmetrics thin film thickness gauge F20 and surface microstructure is measured by focus ion beam scanning electron microscopes (FIB-SEM). Energy dispersive X-ray (EDX) is used to analyze the influence of Si, O and N element contents in thin films on the compactness with different process parameters. Design of experiments (DOE) of multi-factors is carried out. The optimum refractive index and structure growth condition under various conditions are got. The mechanism of compactness of SiO<sub>2</sub> thin film changing with process conditions is studied.

**Key words** thin films; plasma enhanced chemical vapor deposition; SiO<sub>2</sub>; compactness

**OCIS codes** 310.1860; 310.5696; 140.5960

## 1 引言

等离子体增强化学气相淀积(PECVD)技术是利用辉光放电,在高频电场下使稀薄气体电离产生等离子体,这些离子在电场中被加速而获得能量,可在较低温度下实现 SiO<sub>2</sub> 薄膜的生长<sup>[1]</sup>。PECVD 沉积 SiO<sub>2</sub> 薄膜技术广泛用于半导体材料、发光二极管(LED)芯片、集成电路制造中, SiO<sub>2</sub> 薄膜采用由 N<sub>2</sub>O 与 N<sub>2</sub> 稀释的 SiH<sub>4</sub> 气体来生长,这种方法的特点是沉积温度低、沉积速率快,缺点是薄膜中的杂质含量(H、O、O-H)较高,薄膜内柱状晶严重,并存在孔洞等,在高温退火时这些氢将会析出,在薄膜内出现裂纹或形成气泡<sup>[2]</sup>,不同生长条件下对 SiO<sub>2</sub> 薄膜致密性的影响较大,采用单一因子对 SiO<sub>2</sub> 薄膜致密性影响的研究也很多,实际生长过程中还要考虑多因子条件的相互影响。

AlGaInP LED 芯片生产工艺中制作 P 电极后,在电极表面生长一层 SiO<sub>2</sub> 薄膜,厚度大约 150 nm。将 LED 芯片经历 460~530 °C 高温退火,此过程中 SiO<sub>2</sub> 薄膜主要起到保护电极材料的作用, SiO<sub>2</sub> 薄膜的致密性在 AlGaInP LED 芯片经历高温退火过程中直接影响到电极外观与电极材料的可靠性能。

本文应用 ULVAC CX-400 型 PECVD 设备,气体为 SiH<sub>4</sub>(由 N<sub>2</sub> 稀释,含质量分数为 10% 的 SiH<sub>4</sub>)和

收稿日期: 2016-06-27; 收到修改稿日期: 2016-08-17; 网络出版日期: 2016-11-20

作者简介: 肖和平(1984—),男,硕士,工程师,主要从事 LED 芯片制程、PECVD 薄膜质量与材料等方面的研究。

E-mail: ietgu@163.com

$N_2O$ ,研究了不同工艺条件对生长  $SiO_2$  薄膜致密性的影响,并对  $SiO_2$  薄膜致密性的影响因子以及随工艺条件变化的机理进行了分析,最终实现高致密性  $SiO_2$  薄膜的生长。

## 2 $SiO_2$ 薄膜生长机理及致密性的评估方法

生长  $SiO_2$  薄膜时,反应气体在等离子体中被裂解成为单体,形成包含硅离子、氮离子、氢离子、氧离子的活性基团;其次,各种活性基团向基材表面扩散运输,吸附在基材表面并在表面扩散;最后,各种活性基团与表面发生结合反应成膜。在  $SiO_2$  薄膜的生长过程中,H 离子以 Si-H、Si-O-H 和 H-O-H 的形式存在,氮离子以 Si-N、Si-O-N 的形式存在,其中氢离子的存在会使薄膜结构变得疏松多孔,降低折射率,所以要尽可能地减少氢离子<sup>[3]</sup>,氮离子的存在会增加折射率,使用扫描电镜-能量弥散 X 射线(SEM-EDX)分析薄膜中各种组分随工艺参数的变化规律,简明地阐述了  $SiO_2$  薄膜的致密性机理。

表征  $SiO_2$  薄膜致密性主要有三种方法:红外光谱法、折射率法和腐蚀速率法。实验结果表明,采用红外光谱法表征  $SiO_2$  薄膜的致密性时,主特征吸收峰频率不仅与薄膜致密性相关,还与样品的厚度和衬底等因素有关;折射率测试法受这些因素的影响较小,是表征  $SiO_2$  薄膜致密性较为适用的方法<sup>[4]</sup>,实验在硅基板上生长  $SiO_2$ ,采用 Filmetrics 薄膜测厚仪 F20 测量  $SiO_2$  层的折射率,采用 TESCAN LYRA 3 XMU/XMH 聚焦离子束扫描电镜(FIB-SEM)观察  $SiO_2$  层的微观结构。对生长条件与致密性进行单因子研究,最终以实验设计(DOE)多因子实验条件与致密性进行综合因子研究,对实验生长的  $SiO_2$  薄膜样品形貌进行 FIB-SEM、EDX 分析,综合评估  $SiO_2$  薄膜的致密性。

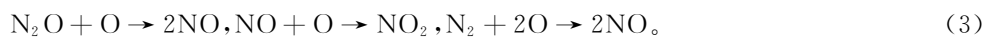
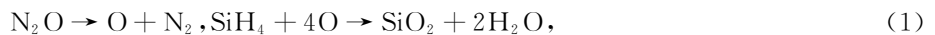
## 3 实验过程与分析

### 3.1 实验过程

实验使用 ULVAC CX-400 型 PECVD 机台,反应气体采用的是  $SiH_4$ (由  $N_2$  稀释,含质量分数为 10% 的  $SiH_4$ )和  $N_2O$ ,射频(RF)电源频率为 13.56 MHz,射频功率为 30~70 W,基板温度为 150~250 °C,腔内压强为 20~60 Pa, $N_2O/SiH_4$  流量比为 1:10~1:70, $SiO_2$  薄膜生长机理的研究是在清洗后的硅衬底上按单因子与多因子实验条件生长,AlGaInP LED 芯片生产工艺中制作 P 电极后,在电极表面生长一层  $SiO_2$  薄膜,厚度大约 150 nm,进行 480 °C 退火,分析 AlGaInP LED 芯片经历高温退火后电极外观与电极材料的可靠性能。

### 3.2 射频功率与 $SiO_2$ 薄膜致密性的关系

PECVD 法生长  $SiO_2$  薄膜将存在下列反应:



在等离子体的条件下, $N_2O$  比  $N_2$  更容易分解,反应式(1)占主要地位,射频功率增加,提供反应的活性离子的能量就越高,反应的几率增大,硅离子和氧离子结合的几率升高,沉积速率增加,沉积的  $SiO_2$  薄膜中 Si-H 键含量少,低折射率增加<sup>[5]</sup>,如图 1 所示。

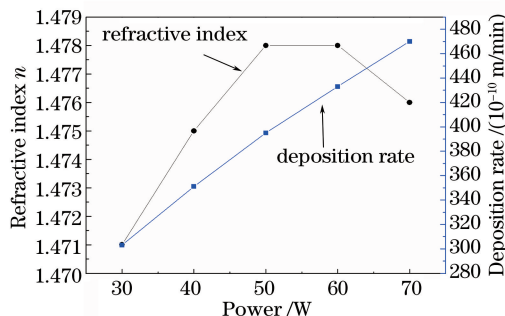


图 1 射频功率与  $SiO_2$  薄膜致密性及沉积速率的关系

Fig. 1 Influence of radio-frequency power on the compactness of  $SiO_2$  thin films and deposition rate

当射频功率持续增加时,  $N_2O$  的活化分子增加, 反应式(3)占比减少, 反应式(2)占比增加, 折射率持续上升, 但当射频功率增加到一定值时, 达到饱和状态, 参与反应的活性离子的数目趋于饱和, 等离子体的能量过高而对薄膜表面造成物理刻蚀作用, 使得表面产生缺陷<sup>[6]</sup>, 折射率反而会降低, 沉积速率持续上升, 射频功率在 50~60 W 时, 折射率变化基本趋于稳定。

### 3.3 基板温度与 $SiO_2$ 薄膜致密性的关系

在射频功率为 50 W、腔体压力为 40 Pa、 $N_2O/SiH_4$  流量比为 30 的条件下, 基板温度在 150~250 °C 时制作 5 个样品, 结果如图 2 所示, 基板温度上升可以减少 Si-H 及 Si-OH 键的比例, 折射率增加, 成膜气体分子或原子在基底表面吸附和扩散作用加强, 沉积速率缓慢上升。

当基板温度增加到一定值时, 基材表面活性基团脱附速率高于吸附速率, 导致  $SiO_2$  薄膜沉积速率下降<sup>[7]</sup>; 同时也更容易失去参杂在薄膜内部的少量氮原子, 使薄膜成分更接近于纯的  $SiO_2$  薄膜, 所以, 沉积的  $SiO_2$  薄膜折射率随着温度的升高反而降低, 故后续的单因子实验及 DOE 中将基板温度固定在 220 °C。

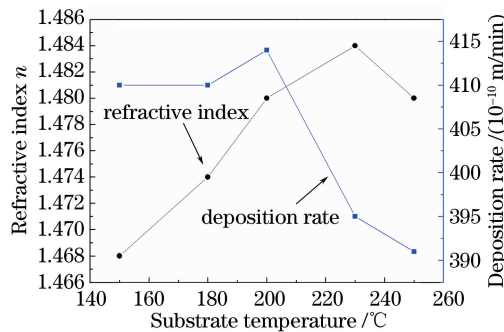


图 2 基板温度与  $SiO_2$  薄膜致密性及沉积速率的关系

Fig. 2 Influence of substrate temperature on the compactness of  $SiO_2$  thin films and deposition rate

### 3.4 腔内压强与 $SiO_2$ 薄膜致密性的关系

在射频功率为 50 W、基材温度为 200 °C、 $N_2O/SiH_4$  流量比为 30 的条件下, 腔体压强从 20 Pa 变化到 60 Pa, 制作 5 个样品, 结果如图 3 所示, 腔体反应压强低, 腔体内需要参与反应气体分子少, 反应产生的  $N_2$  和  $H_2$  还未进一步参与离子化反应就被抽走, 降低了 Si-H 键结合的几率<sup>[8-9]</sup>, 腔体反应室内硅离子和氧离子的相对含量高,  $SiO_2$  薄膜中氢离子的含量相对低, 沉积的  $SiO_2$  薄膜纯度高, 致密性好, 折射率大<sup>[9]</sup>。

随着反应压强的升高, 反应气体的浓度增加, 反应产物中  $SiO_2$  的浓度相应增加, 薄膜的沉积速率增加, 当腔体反应压强越大时, 相当于更多的气体分子参与反应, 导致更多的离子间碰撞, 在没有足够的时间获得电离所需能量的情况下, 频繁的碰撞将使等离子体密度下降, 限制反应速率, 因此在特定功率下, 腔体反应压强增加到一定值时沉积速率增速变缓。腔体反应压强增加, 反应产生的  $H_2$  进一步参与  $SiO_2$  的成膜反应, Si-H 键结合的几率增加, 沉积的  $SiO_2$  薄膜结构变得疏松, 致密性变差, 折射率降低, 如图 3 所示。

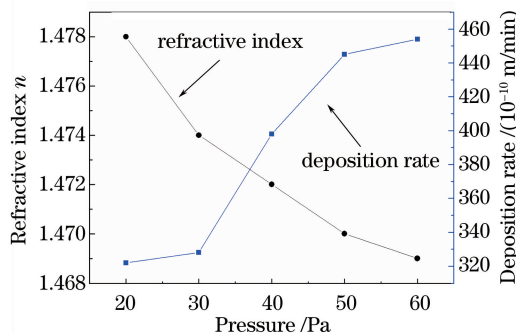


图 3 腔内压强与  $SiO_2$  薄膜致密性及沉积速率的关系

Fig. 3 Influence of chamber pressure on the compactness of  $SiO_2$  thin films and deposition rate

### 3.5 $N_2O/SiH_4$ 流量比与 $SiO_2$ 薄膜致密性的关系

折射率不仅与薄膜密度和成膜的颗粒尺寸等因素有关,还与薄膜的组分密切相关,  $SiO_2$  薄膜出现  $Si_xO_{1+x}$ ,  $Si_xO_{1+x}N_x$ ,  $x$  值不为 1, 可在一定范围内随工艺和外界条件改变, 对表面光学折射率的数值测量有重要影响。根据  $N_2O/SiH_4$  流量比的定义, 假设  $SiH_4$  为 600 sccm (sccm 为标况下毫升每分钟),  $N_2$  为 200 sccm,  $R_{gf}(N_2O):R_{gf}(SiH_4) = (20 \times 10\%):60 = 1:30$ , 制备了  $N_2O/SiH_4$  流量比为  $(1:10) \sim (1:70)$  样品, EDX 不同条件下 Si、N、O 的质量分数及折射率如图 4 所示。

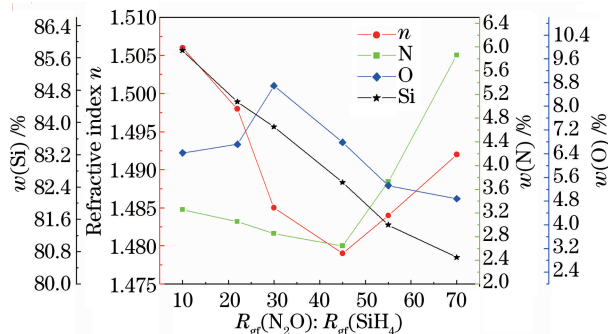


图 4  $N_2O/SiH_4$  流量比与 Si、N、O 的质量分数及折射率的关系

Fig. 4 Influence of  $N_2O/SiH_4$  gas flow ratio on the element weight content of Si, N, O and refractive index

当  $N_2O/SiH_4$  流量比处于低水平时, 随着  $N_2O/SiH_4$  流量比增加,  $SiH_4$  流量减少, 等离子体中的硅离子含量越小, 从而使薄膜生长过程中 Si-O、Si-N、Si-H 键结合几率越小,  $SiO_2$  薄膜的生长速率变慢, 折射率降低, O-H 键结合几率增加,  $SiO_2$  薄膜致密性降低<sup>[10-12]</sup>,  $N_2O/SiH_4$  流量比为 1:22 的样品表面微观结构 SEM 如图 5 所示。

$N_2O$  流量持续增加, 腔体内部  $SiH_4$  与流入的  $N_2O$  不能充分反应, 导致生长的  $SiO_2$  薄膜中的 N 含量升高, 主要成分由  $Si_xO_{1+x}$ , 转向  $Si_xO_{1+x}N_x$ , 折射率会增加,  $SiO_2$  薄膜中 Si-N 键、N-H 键含量增加<sup>[13-14]</sup>, 导致薄膜变得疏松, 折射率变大,  $N_2O/SiH_4$  流量比为 1:70 的样品表面微观结构 SEM 如图 6 所示。

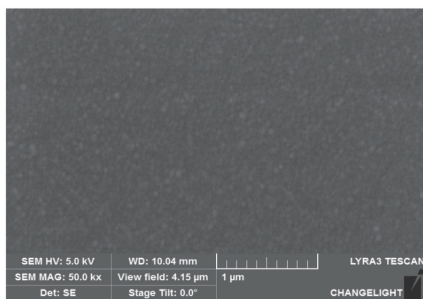


图 5  $N_2O/SiH_4$  流量比为 1:22 时,  $SiO_2$  薄膜样品表面形貌的 SEM 图

Fig. 5 SEM photograph of  $SiO_2$  thin films when  $N_2O/SiH_4$  gas flow ratio is 1:22

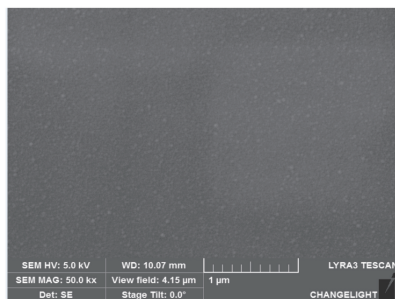


图 6  $N_2O/SiH_4$  流量比为 1:70 时,  $SiO_2$  薄膜样品表面形貌的 SEM 图

Fig. 6 SEM photograph of  $SiO_2$  thin films when  $N_2O/SiH_4$  gas flow ratio is 1:70

### 3.6 DOE 多条件与 $SiO_2$ 薄膜致密性的关系

在单条件对折射率影响作相关研究后, 考虑到各条件对折射率交互影响作用, 故利用 Minitab 软件进行 DOE 分析单条件与多条件对折射率的综合影响。实验生产过程中, 温度太高, 生产作业过程中存在等待升温时间等因素, 将基板温度固定在  $220^\circ C$ , 将射频功率、腔体压强、 $N_2O/SiH_4$  流量比三个因子作三因子两水平的 DOE, 按设计的实验条件在硅表面生长  $SiO_2$ , 测量折射率, 对折射率进行多因子分析, 并对模型进行汇总  $R-sq$  值为 97.99%,  $R-sq$ (调整) 值 94.97%,  $R-sq$ (预测) 值 86.14%, 且中心点居于两水平的中间, 说明工艺条件环境是稳定可信, 观察方差分析结果无明显失拟, 弯曲  $P$  值为 0.573, 失拟  $P$  值为 0.662, 进一步分析主效应与交互作用, 其中射频功率与  $N_2O/SiH_4$  流量比为折射率影响主效应中主要影响因子, 并考虑到各因子之间的交互作用, 进一步优化数理模型, 得出在腔体压强为 50 Pa、射频功率为 50 W、 $N_2O/SiH_4$  流量比为 1:30 时折射率为 1.476, 致密性较好, 使用 FIB-SEM 观察表面微观结构如图 7 所示。



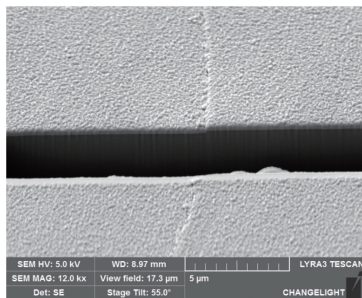


图7  $N_2O/SiH_4$  流量比为 1:30 时,  $SiO_2$  薄膜样品表面形貌的 SEM 图

Fig. 7 SEM photograph of  $SiO_2$  thin films when  $N_2O/SiH_4$  gas flow ratio is 1:30

### 3.7 AlGaInP LED 芯片生长 $SiO_2$ 薄膜

经过分析单因子与多因子的实验结果,获得了  $SiO_2$  薄膜致密性的最佳生长条件,AlGaInP LED 芯片生产工艺中制作 P 电极后,在电极表面生长一层  $SiO_2$  薄膜,厚度为 150 nm,经历 480 °C 退火,在  $SiO_2$  薄膜结构致密,薄膜内几乎未出现裂纹或形成气泡,能有效地保护电极材料,生长  $SiO_2$  薄膜样品表面形貌的 SEM 图如图 8 所示,在完成退火后将电极表面的  $SiO_2$  薄膜去除,对电极进行可焊性验证,其结果正常。

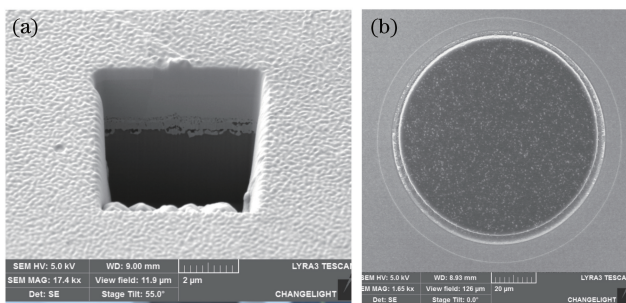


图8 LED 芯片电极生长  $SiO_2$  薄膜样品表面形貌的 SEM 图。(a)侧面图;(b)正面图

Fig. 8 SEM photograph of LED chip electrode growth  $SiO_2$  thin films sample surface topography.

(a) Side view; (b) front view

## 4 结 论

分析了 PECVD 法制备的  $SiO_2$  薄膜的结构、元素成分和光学特性随工艺条件的不同而变化的趋势,当射频功率增加,折射率升高,致密性上升。但当射频功率持续增加时等离子体因能量过高而对  $SiO_2$  薄膜表面造成物理刻蚀作用,折射率与致密性反而会降低。射频功率在 50 W 时, $SiO_2$  薄膜折射率与致密性变化趋于稳定。基板温度增加, $SiO_2$  薄膜越纯,折射率下降但致密性上升。腔体压强的升高,反应气体的浓度增加,反应产生的  $H_2$  电离后进一步参与  $SiO_2$  的成膜反应,Si-H 键结合的几率增加,沉积的  $SiO_2$  薄膜结构变得疏松,致密变差,折射率降低。 $N_2O/SiH_4$  流量比与折射率并不呈现线性相关关系, $N_2O/SiH_4$  流量比处于低水平条件下  $N_2O/SiH_4$  流量比低,致密性好,折射率高。可见, $SiO_2$  薄膜的致密性与折射率、成膜的颗粒尺寸、薄膜的组分密切相关,可在一定范围内改变工艺条件,获得致密比较好的  $SiO_2$  薄膜。

在 DOE 多因子条件下,提高基板温度、减少反应压强、提高射频功率、降低  $N_2O/SiH_4$  流量比能有效地增加  $SiO_2$  薄膜的致密性,通过提高  $SiH_4$  流量或降低  $N_2O$  流量来提高 Si/O 比能显著提高薄膜的致密性,并得出在腔体压强为 50 Pa、射频功率为 50 W、 $N_2O/SiH_4$  流量比为 1:30 时折射率为 1.476,并最终获得了折射率在 1.476,致密性好的  $SiO_2$  薄膜,AlGaInP LED 芯片在经历高温退火过程中,能有效地保护电极材料,提升 LED 芯片电极的外观形貌与电极材料的可靠性。

## 参 考 文 献

- 1 Leonov V, Schaijk R Van, Hoof C V. Charge retention in a patterned  $SiO_2/Si_3N_4$  electret[J]. IEEE Sensors Journal,

- 2013, 13(9): 3369-3376.
- 2 Denisse C M M, Janssen J F M, Habraken F H P M, *et al.* Infrared absorption study of N-H bonds in plasma deposited silicon oxynitride films[J]. Applied Physics Letters, 1988, 52(16): 1308-1310.
- 3 Oliveira R A R, Ribeiro M, Pereyra I, *et al.* Silicon clusters in PECVD silicon-rich  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  [J]. Materials Characterization, 2003, 50(2): 161-166.
- 4 Zhang Fu, Rong Limei, Yuan Zhiguang, *et al.* Characterization of densification for  $\text{SiO}_2$  film[J]. Microelectronics, 2011, 41(5): 759-762.  
张 富, 荣丽梅, 袁之光, 等.  $\text{SiO}_2$  薄膜致密性的表征[J]. 微电子学, 2011, 41(5): 759-762.
- 5 Zu Jifeng, Geng Wanzhen, Hong Jing, *et al.* The technology control and properties of PECVD SiON films and potential applications[J]. Acta Optica Sinica, 1995, 15(7): 913-916.  
祖继锋, 耿完祯, 洪 晶, 等. PECVD SiON 薄膜的工艺控制、性质及其潜在应用[J]. 光学学报, 1995, 15(7): 913-916.
- 6 Hofmann M, Schmidl C, Kohnl N, *et al.* Stack system of PECVD amorphous silicon and PECVD silicon oxide for silicon solar cell rear side passivation[J]. Progress in Photovoltaics Research and Application, 2008, 16(6): 509-518.
- 7 Guo Wentao, Tan Manqing, Jiao Jian, *et al.* Study on improving the compactness of  $\text{SiO}_2$  thin film by PECVD[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(4): 577-580.  
郭文涛, 谭满清, 焦 健, 等. PECVD 提高  $\text{SiO}_2$  薄膜致密性的研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(4): 577-580.
- 8 Wang Lijie, Tong Cunzhu, Tian Sicong, *et al.* A study of characteristics of asymmetric Bragg reflection wave guide diode lasers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(9): 091401.  
汪丽杰, 佟存柱, 田思聪, 等. 非对称布拉格发射波导半导体激光器的特性研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(9): 091401.
- 9 Li Shibin, Wu Zhiming, Zhu Kuipeng, *et al.* Effect of working gas pressure on the optical properties of RF-PECVD a-Si:H films[J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2008, 19(3): 352-356.  
李世彬, 吴志明, 朱魁鹏, 等. 气体压强对非晶硅薄膜光学特性的影[J]. 光电子 • 激光, 2008, 19(3): 352-356.
- 10 Lou Lifang, Sheng Zhongyan, Yao Kuihong, *et al.* PECVD deposition and characterization of thick silica film for optical waveguide[J]. Acta Optica Sinica, 2004, 24(1): 24-28.  
娄丽芳, 盛钟延, 姚奎鸿, 等. 厚二氧化硅光波导薄膜制备及其特性分析[J]. 光学学报, 2004, 24(1): 24-28.
- 11 Gharghi M, Sivoththaman S. Graded silicon based PECVD thin film for photovoltaic applications[C]. Proceedings of SPIE, 2007, 6674: 66740A.
- 12 Lin Juan, Yang Peizhi, Hua Qilin. Microstructure and luminous property of multilayer  $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$  thin films[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(2): 0231003.  
林 娟, 杨培志, 化麒麟. 多层  $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$  薄膜的微结构及其发光性能[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 0231003.
- 13 Dong Wei, Zuo Ran, Lai Xiaohui, *et al.* Simulation of stresses in GaN thin film on sapphire[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(7): 073101.  
董 位, 左 然, 赖晓慧, 等. 蓝宝石基 GaN 薄膜的热应力模拟分析[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(7): 073101.
- 14 Wu Tao, Jiang Xianfeng. Fabrication process study of silicon nitride passivation layer on GaAs substrate at low temperature[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(3): 031403.  
吴 涛, 江先锋. GaAs 衬底上氮化硅钝化层的低温制备工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(3): 031403.