

微波电子回旋共振-化学气相沉积 SiN_x 薄膜的光学性能研究

叶 超 宁兆元 项苏留* 沈明荣 汪 浩 甘肇强

苏州大学江苏省薄膜材料重点实验室, 苏州 215006

* 苏州大学分析测试中心, 苏州 215006

摘 要 研究了微波电子回旋共振-化学气相沉积 SiN_x 薄膜的光学性能, 这种 SiN_x 薄膜具有透光谱宽、透光率高的特点, 总结了透光谱、折射率、光隙能随微波功率、基片温度的变化关系。

关键词 氮化硅薄膜, 光学性能, 微波电子回旋共振-化学气相沉积。

1 引 言

氮化硅薄膜是一种重要的薄膜光学材料, 它不仅具有透光谱宽、透光率高、折射率变化范围大等优良的光学性质, 还具有耐磨损、耐腐蚀、应力小等优良的力学、化学性质, 因而在薄膜光学器件以及光学器件的表面保护膜方面, 有着广阔的应用前景。近年来, 随着微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积、脉冲激光化学气相沉积等成膜新技术的发展^[1-2], 用氮化硅薄膜制作薄膜光学器件的应用研究工作引起了人们的重视, 并在利用折射率梯度变化的 SiN_x -Si 梯度膜制备折皱滤波器、利用 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 多层膜制备布拉格反射器、采用激光化学气相沉积技术制备微透镜等方面作了许多探索^[3-5]。由于这些应用领域的拓展, 有必要对 SiN_x 膜的光学性能以及成膜条件对光学性能的影响作深入细致的研究。

微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积是在低温条件下沉积优质 SiN_x 膜的重要技术。影响 SiN_x 膜光学性能的因素主要有 SiH_4/N_2 流量(或气压)比、微波功率和基片温度, SiH_4/N_2 比的影响已作过较多的研究^[6], 而其它因素影响的分析还较少。本文采用这种先进的等离子体化学气相沉积技术, 在较低的基片温度下沉积了 SiN_x 薄膜, 分析了成膜条件(微波功率、基片温度)对膜光学性能的影响。

2 实验方法

采用永磁微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积系统制备了 SiN_x 薄膜^[7], 此系统的结构、特点以及等离子体的空间分布已作过详细描述^[8]。

为了分析基片温度、微波功率对膜光学性能的影响, 选择了下列二组实验条件: 1) 从

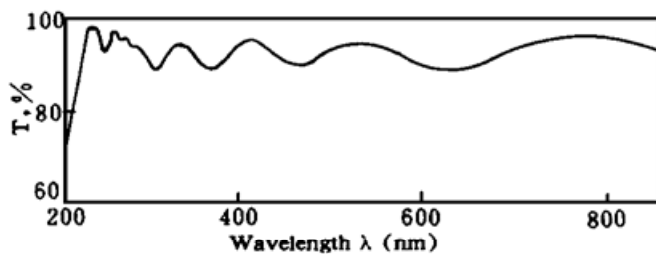
60℃到400℃改变基片温度,保持微波功率为380 W; 2) 从65 W 到520 W 改变微波功率,基片温度保持为60℃。实验中,采用高纯 SiH₄(浓度为10%,用 N₂稀释)和电子级高纯 N₂作为反应气体, SiH₄被引入沉积室、N₂被引入放电室,保持 SiH₄/N₂气压比为1:12,总的工作气压为 8.5×10^{-2} Pa; 沉积时间为 60 min; 膜厚在 200~ 300 nm 之间。基片采用 1 mm 厚的玻璃片,用乙醇、丙酮依次超声清洗 15 min。实验中,基片架位于放电室出口处,距电子回旋共振区 179 mm。

用 Perkin-Elmer λ-17 紫外可见分光光度计在 200~ 900 nm 的波长区测定了膜的透射光谱,按照弱吸收膜处理,获得了膜的光学性能。

3 实验结果与讨论

3.1 透射光谱

图 1 为基片温度 400℃、微波功率 380 W 条件下沉积的 SiN_x 膜的透射光谱,膜的厚度为



241.6 nm, 这种 SiN_x 膜具有较宽的透光区(在 200~ 900 nm 之间均透光)和较高的透光率。图 2(a)、(b)分别为 200 nm、633 nm 处膜透射率随微波功率、基片温度的变化关系,由图可见,在 200 nm、633 nm 处透射率均随微波功率升高而增大,随基片温度升高而减小,在 633 nm 处,透射率在 90% 以上,在 200 nm 处,透射率在 70% 以上。随着微波功率降低、基片温度的升高,截止区向长波区移动。这个结果表明,微波电子回旋共振-化学气相沉积低温 SiN_x 薄膜是透光谱宽、透光率高的膜。

Fig. 1 Transmission spectra of SiN_x film at 400°C, 380 W

高,截止区向长波区移动。这个结果表明,微波电子回旋共振-化学气相沉积低温 SiN_x 薄膜是透光谱宽、透光率高的膜。

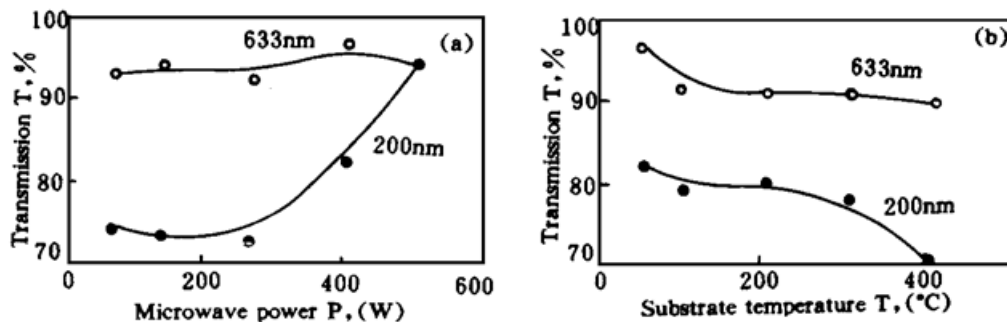


Fig. 2 Dependences of transmissivity of SiN_x films on

(a) microwave power, (b) substrate temperature at 200 nm or 633 nm wavelength

3.2 折射率

根据透射光谱,按照弱吸收膜折射率的计算方法^[9]计算了 633 nm 附近 SiN_x 膜的折射率。图 3(a)、图 3(b)分别为 SiN_x 膜的折射率随微波功率、基片温度的变化关系, SiN_x 膜的折射率在 1.70~ 1.80 之间,随着微波功率、基片温度的升高而增大。另外,根据透射光谱,获得了折射率随波长的变化关系,图 4 为微波功率 130 W、基片温度 60℃条件下 SiN_x 膜折射率随波长的变化关系,当波长从 220 nm 增大至 750 nm,折射率从 1.93 减小至 1.65;随着波长减小,折射率变大且变化幅度较大;随着波长增大,折射率变小且变化幅度也较小。

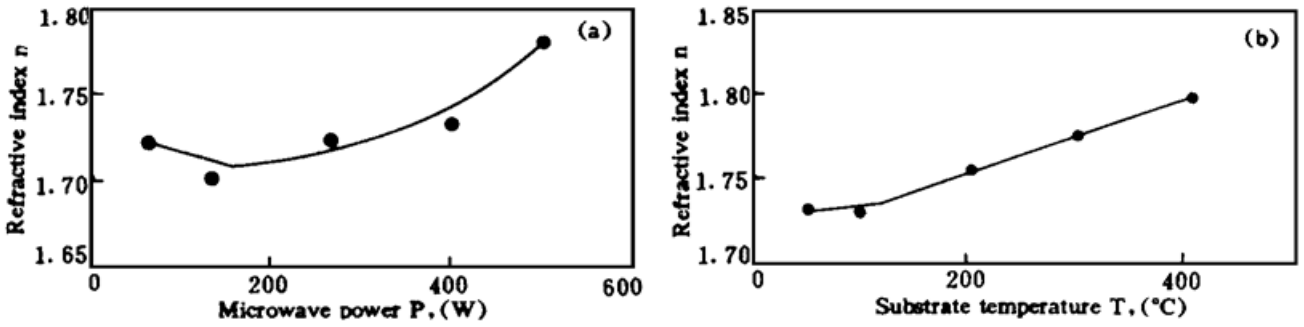


Fig. 3 Dependences of refractive index of SiN_x films on (a) microwave power, (b) substrate temperature at 633 nm wavelength

3.3 光隙能

根据透射光谱, 按照弱吸收膜处理, 计算了 SiN_x 膜的吸收系数 $\alpha^{[10]}$, 由关系式

$$\alpha = B(h\nu - E_g)^2/h\nu$$

获得了 SiN_x 膜的光隙能 E_g , 图 5 为膜光隙能随微波功率的变化关系, 当微波功率从 65 W 增至 520 W, 光隙能从 2.68 eV 增至 3.30 eV。

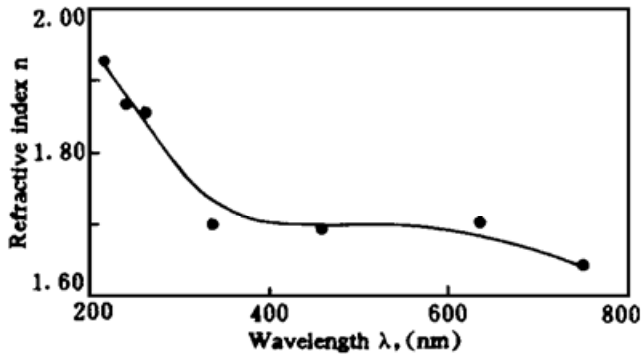


Fig. 4 Dependence of refractive index on wavelength of SiN_x film at 130 W, 60 °C

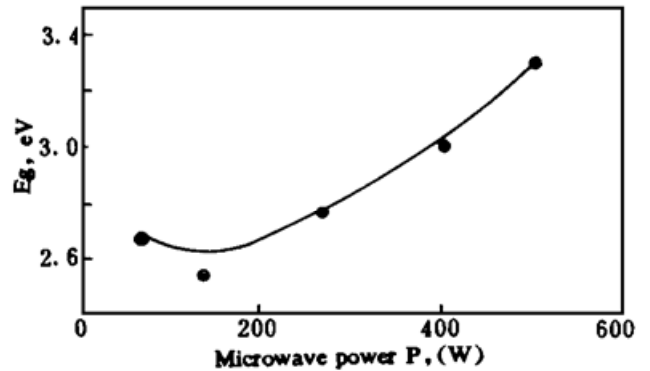


Fig. 5 Dependence of optical band gap of SiN_x films on microwave power

永磁微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积低温淀积的 SiN_x 膜是富 N 膜, 膜的折射率小于化学计量比 Si₃N₄ 膜的折射率(2.05)。对于富 N 膜, 在确定的 SiH₄/N₂ 时, 微波功率或基片温度的升高都将使折射率增大。SiN_x 膜的折射率与膜中 Si-H 键的数目有关, 根据 SiN_x 膜分子结构的傅里叶红外光谱, 计算了 SiN_x 膜中 Si-H 键的相对量 [Si-H/(Si-H+ N-H)] 随微波功率、基片温度的变化关系, 如图 6(a)、图 6(b) 所示。结果表明 SiN_x 膜折射率随微波功率、基片温度升高而增大是由于膜中 Si-H 键的数目随微波功率、基片温度升高而增大的结果。

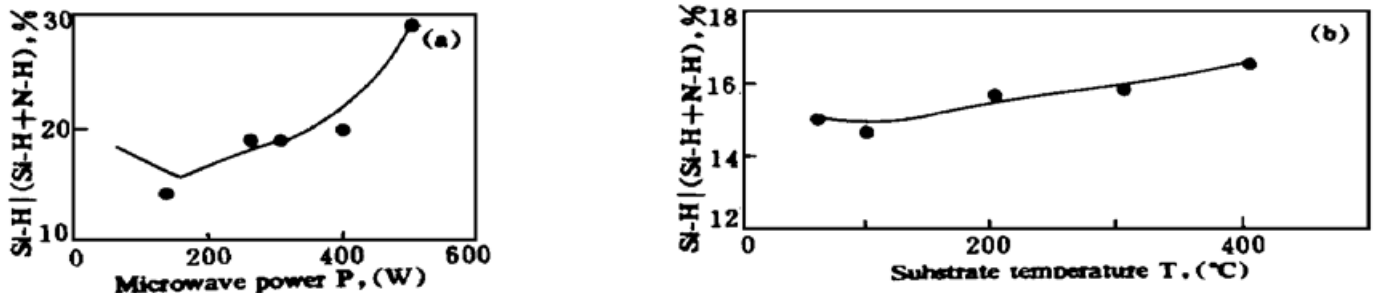


Fig. 6 Dependences of amount of Si-H/(Si-H+ N-H) on (a) microwave power, (b) substrate temperature

结论 根据上述实验结果, 微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积低温 SiN_x 膜的光学性能及其随成膜条件的变化趋势总结如下:

- 1) 折射率: 在 1.65~ 1.93 之间随微波功率、基片温度升高而增大; 随波长增大而减小。

- 2) 透光率: 633 nm 处在 90% 以上, 随微波功率升高而增大, 随基片温度升高而减小。
- 3) 透光谱: 在 200~ 900 nm 的波长区均透光, 透光区随微波功率的降低和基片温度的升高而变窄。
- 4) 光隙能: 在 2.68~ 3.30 eV 之间, 随微波功率升高而增大。
- 另外, 根据有关文献[1, 7], SiH_4/N_2 比的改变将使折射率和光隙能具有更大的变化范围, 折射率在 1.6~ 2.8 之间, 光隙能在 2.1~ 5.3 eV 之间, 均随 SiH_4/N_2 比的增加而增大。
- 这些结果对于利用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积技术低温制备 SiN_x 薄膜光学器件、选择合适的工艺条件、获得适当的光学性能有一定的指导作用。

参 考 文 献

- [1] Y. Manabe, T. Mitsuyu, Silicon nitride thin films prepared by the electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition method. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(6) : 2475~ 2480
- [2] I. N. Mihailescu, V. Craciun, L. C. Nister *et al.*, Direct nitridation of a silicon surface by multipulse excimer laser irradiation in a nitrogen-containing ambient gas. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(4) : 2123~ 2131
- [3] P. V. Bulkin, P. L. Swart, B. M. Lacquet, Electron cyclotron resonance plasma deposition of SiN_x for optical applications. *Thin Solid Film*, 1994, **241** : 247~ 250
- [4] D. J. Stephens, S. S. He, G. Lucovsky *et al.*, Effects of thin film deposition rates, and process-induced interfacial layers on the optical properties of plasma-deposition $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ Bragg reflectors. *J. Vac. Sci. and Technol.*, 1993, **A11**(4) : 893~ 899
- [5] J. Ahn, K. Suzuki, Stress-controlled silicon nitride film with high optical transmittance prepared by an ultrahigh-vacuum electron cyclotron resonance plasma chemical-vapor deposition system. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(24) : 3249~ 3251
- [6] S. Garcia, J. M. Martin, I. Martil *et al.*, Optical characterization of silicon nitride films deposited by ECR-CVD. *Vacuum*, 1994, **45**(10/11) : 1027~ 1028
- [7] 叶超, 宁兆元, 金宗明等, 永磁微波 ECR 等离子体 CVD 低温淀积 SiN_x 薄膜. 功能材料, 1996, **27** : 4
- [8] 叶超, 宁兆元, 甘肇强, 轴向二极场 MWECR-CVD 系统等离子体特性的实验研究. 核聚变与等离子体物理, 1995, **15**(4) : 43~ 48
- [9] 田民波, 刘德令, 薄膜科学与技术手册. 机械工业出版社, 北京, 1991 : 107~ 108

Optical Properties of SiN_x Films Prepared by Microwave ECR-CVD

Ye Chao Ning Zhaoyuan Xiang Suliu*

Shen Mingrong Wang Hao Gan Zhaoqiang

<i>Film Materials Laboratory, Province of Jiangsu, Suzhou University, Suzhou 215006</i>

* Testing & Analysis Center, Suzhou University, Suzhou 215006

(Received 23 March 1996; revised 20 May 1996)

Abstract The optical properties of SiN_x films prepared by microwave ECR-CVD have been investigated. The wide transmission spectrum and high transmissivity of SiN_x films are obtained. The effects of microwave power and substrate temperature on transmission spectra, refractive index, optical band gap are analysed.

Key words SiN_x film, optical property, microwave electron cyclotron resonance-chemical vapor deposition.