

文章编号: 0253-2239(2005)04-567-5

射频磁控反应溅射氮氧化硅薄膜的研究*

朱 勇 顾培夫 沈伟东 邹 桐

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 利用 SiO_xN_y 薄膜光学常数随化学计量比连续变化的特性, 给出了制备折射率连续可调的 SiO_xN_y 薄膜的实验条件。用磁控反应溅射法制备了不同氮氧比的 SiO_xN_y 薄膜。研究了不同气流比率条件下薄膜光学常数、化学成分及溅射速率等的变化。用 UV-VIS 光谱仪测试了透射率曲线, 利用改进的单纯型法拟合透射率曲线计算得到了折射率和消光系数。测试了红外傅立叶光谱 (FTIR) 曲线和 X 光光电子能谱 (XPS) 分析了薄膜成分的变化。实验表明薄膜特性与 N_2/O_2 流量比率密切相关, 通过控制总压和改变气体流量比可控制 SiO_xN_y 薄膜的折射率 n 从 1.92 到 1.46 连续变化, 应用 Wemple-DiDomenico 模型计算出光子带隙在 6.5 eV 到 5 eV 之间单调变化。

关键词: 薄膜光学; SiO_xN_y 薄膜; 磁控溅射; 光学常数; 禁带宽度

中图分类号: O484.5; O484.4 文献标识码: A

Study of Silicon Oxynitride Film Deposited by RF Magnetron Sputtering

Zhu Yong Gu Peifu Shen Weidong Zou Tong

(State Key Labs of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: The conditions of depositing graded refractive index silicon oxy-nitride films were studied when the optical properties of the films changed with the composition. SiO_xN_y thin films of different N/O ratios were deposited by rf magnetron reactive sputtering. Samples' refractive index, extinction coefficient, composition and deposition rate were studied. The transmission curve was measured by using UV-VIS spectrophotometer. A simple and accurate method is presented for determination of the optical constants and physical thickness of thin films. Which consists in fitting the experimental transmission curve with the help of the physical model. The composition of SiO_xN_y films was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) characterization methods. The experiments indicated the film characteristics were related closely to the N_2/O_2 gas flow ratio. As a result, the samples' refractive index can be controlled from 1.92 to 1.46 by adjusting the gas flow and controlling the total pressure, and the optical gap calculated using Wemple-DiDomenico single-oscillator model lies between 5~6.5 eV.

Key words: thin film optics; silicon oxynitride thin film; magnetron sputtering; optical constant; optical gap width

1 引 言

SiO_xN_y 薄膜兼有 Si_3N_4 和 SiO_2 的一些性质, 以其优良的光电性能、化学稳定性、热稳定性以及低的应力而得到普遍的重视。作为一种新的材料它已在微电子、光电集成器件和微机电系统等领域得到了广泛应用。它的折射率连续可变, 且变化范围比较大, 使得它在半导体薄膜的减反射膜, Rugate 滤波器等领域也具有有良好的应用前景^[1,2]。

制备 SiO_xN_y 的方法很多, 包括等离子增强化学气相沉积 (PECVD)、低压化学气相沉积 (LPCVD)、反应溅射、高温氮化法等。利用磁控反应溅射的方法具有一些独特的优点^[3]: 基板温度低, 膜层附着牢固, 重复性好, 不需引入有害气体。磁控反应溅射的 SiO_xN_y 薄膜光学常数和化学成分受反应条件的影响很大, 控制这些条件就可以制备出各种光学常数和化学成分的薄膜。

* 国家自然科学基金(69976026)资助课题。

作者简介: 朱 勇(1978~), 男, 浙江宁波人, 在读硕士研究生, 主要从事微型光机电系统光学微调制器件的研究工作。

E-mail: yongzhu8@hotmail.com

收稿日期: 2004-04-09; 收到修改稿日期: 2004-08-16

本文重点研究了不同 N_2/O_2 气流比率下,溅射速率、薄膜光学常数及化学成分的变化。测试了可见光区的透射光谱和红外傅里叶光谱 (FTIR) 曲线,分析了样品吸收峰的变化。应用 Wemple-DiDomenico 模型计算了色散能和禁带宽度。研究表明,对不同的 N_2/O_2 流量比, SiO_xN_y 薄膜的折射率可从 1.92 连续变化至 1.46,光子带隙从 5 eV 单调变化至 6.5 eV。

2 SiO_xN_y 薄膜的制备

SiO_xN_y 膜是在沈阳聚智电子科技有限公司生产的 ZDK-01SM 型磁控溅射镀膜机上制备的。溅射功率 200 W,本底真空控制在 6×10^{-4} Pa,实验中充入 99.999% 高纯 N_2 和 O_2 ,分别通过质量流量计控制流量比率进入溅射室。靶为 $\phi 60$ mm、厚 5 mm 和纯度为 99.999% 的 Si 靶,基板和靶距离 11 cm。溅射过程中我们通过调节板阀控制总压在 0.5 Pa,以提高溅射速率,减少水汽影响,又不至于因过低的总压引起辉光放电不稳定^[4]。改变 O_2 分压在 5×10^{-4} Pa 到 6×10^{-3} Pa 之间变化,分别制备了石英玻璃和硅基板上的 SiO_xN_y 薄膜。作为比较,在纯 N_2 和纯 O_2 (充入一定流量 99.999% Ar 以防止靶中毒) 的条件下也分别制备了样品。沉积薄膜前预溅射 5 min,以除去 Si 靶表面的氧化层及其它杂质。溅射完成后,继续充入气体 30 min 至基板完全冷却。薄膜的溅射速率由石英晶振监控仪和台阶仪测定。透射光谱由 Shimadzu 公司 UV-3101PC 型分光光度计测量。用红外傅里叶光谱仪测试了硅基板上 SiO_xN_y 薄膜的红外吸收特性,测试波数范围 400 cm^{-1} 到 4000 cm^{-1} 。

3 实验结果和讨论

实验中我们借助色散模型运用改进的单纯形法拟合测得的透过率光谱曲线来获得薄膜的光学常数和厚度^[5]。该方法的基本原理是:透过率曲线中包含了折射率(n),消光系数(k)和厚度(d)所有的信息,我们应用色散模型,拟合测得的透过率曲线,同时建立约束条件和评价函数,从而得到薄膜的厚度和色散参量。对于大多数介质薄膜在远离吸收波段时,它们的光学常数满足柯西(Cauchy)模型

$$n(\lambda) = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2}, \quad k(\lambda) = k_1 \exp\left(\frac{k_2}{\lambda}\right), \quad (1)$$

对于我们制备的 SiO_xN_y 薄膜以及测试的光谱范围,应用柯西模型是完全合适的。图 1 是其中一条

的实际透射率曲线和拟合得到的曲线,两条曲线吻合得很好。

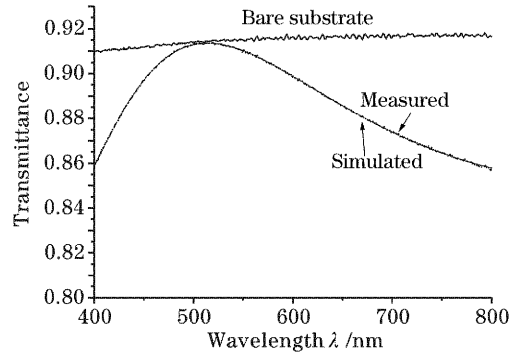


图 1 玻璃基板透射率曲线及样品实际透射率曲线和拟合曲线

Fig. 1 Transmittance spectra of bare glass substrate and sample compared with simulated curve

图 2 为拟合得到的折射率和消光系数色散曲线。拟合得到的厚度与台阶仪测得的厚度及晶振控制显示的厚度基本一致,光学常数也与实际较符合。通过多次验证证实拟合出来的厚度和光学常数与实际的误差很小。以下讨论的光学常数均为拟合出来的结果。

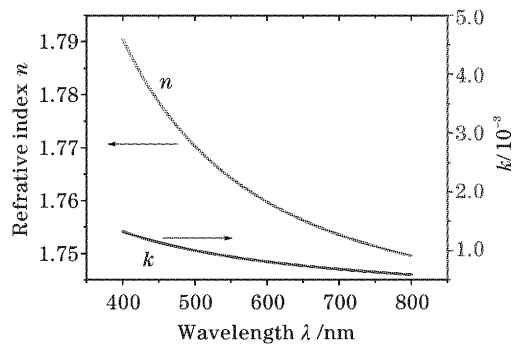
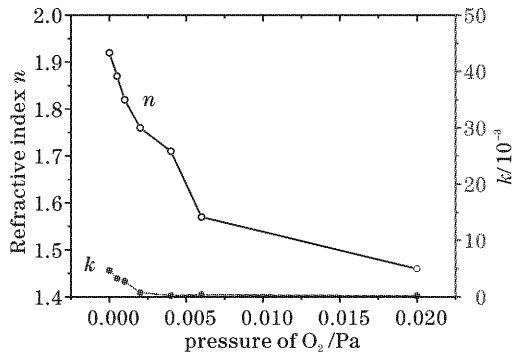


图 2 拟合得到的光学常数曲线

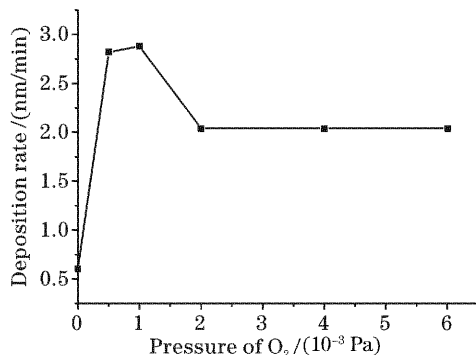
Fig. 2 Simulated refractive index and extinction coefficient spectra

图 3 为控制总气压 0.5 Pa,改变 O_2 分压制备的一组样品的折射率和消光系数(在 632 nm 处)。可见各个样品的消光系数都比较小,数量级在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 之间。折射率则随 O_2 分压的大小改变而变化明显。增大 O_2 分压折射率不断下降,开始下降的幅度很大,随着 O_2 流量的持续增加折射率的变化幅度越来越平缓。在纯 N_2 条件下制备的薄膜的折射率为 1.92,当 O_2 分压为 5×10^{-4} Pa 时折射率为 1.87,而当 O_2 分压为 6×10^{-3} Pa 时折射率已经降到 1.58(纯 O_2 条件下折射率为 1.46)。因为

图3 折射率和消光系数随 O₂ 分压的变化Fig. 3 Dependence of optical constants on O₂ pressure

溅射过程中氧离子的活泼性比氮离子大,更容易和 Si 反应,因而少量的 O₂ 分压就导致了薄膜折射率的巨大变化。SiO_xN_y 的折射率与薄膜中 O 的含量百分比有关,一般 O 的百分比含量越高膜层的折射率越低。随着 O₂ 分压的继续提高,薄膜中硅、氧元素含量接近化学计量比,所以折射率的变化趋缓。表 1 给出了一组不同折射率的 SiO_xN_y 样品利用 X 射线光电子能谱(XPS)测试得到的化学成分,分析表格数据我们发现 SiO_xN_y 薄膜从计量比上看近似符合 SiO₂ + Si₃N₄ 的关系,光学常数的变化由化学成分中 SiO₂ 和 Si₃N₄ 各自所占的百分含量决定。

图 4 为不同气流比率下溅射速率的变化,可见随着 O₂ 分压的不断增大溅射速率先有一段增大的过程,接着下降,最后趋于稳定。其原因为 O₂ 的溅射能力大于 N₂,所以开始阶段随着 O₂ 的增加溅射速率增大。而同时在靶面生成的化合物增多使溅射模式由金属(半导体)模式逐渐向化合物模式转变,使得溅射速率降低。即通常所说的“靶中毒”现象。所以靶面溅射始终存在金属(半导体)模式和化合物模式的动态平衡过程。实验中我们观察到有规律的辉光变化

图4 溅射速率随 O₂ 分压的变化,其中总压恒定在 0.5 PaFig. 4 Dependence of deposition rate on O₂ pressure while total pressure is kept at 0.5 Pa

和自偏压的摆动也验证了这个过程的存在。

表 1 利用 X 射线光电子能谱测试得到的 SiO_xN_y 化学成分比Table 1 Composition of the SiO_xN_y thin films resulting from the measurements of XPS

Sample	O	N	Si
$n=1.92$	0.04	0.53	0.42
$n=1.82$	0.11	0.48	0.41
$n=1.76$	0.17	0.42	0.40
$n=1.57$	0.38	0.24	0.38

图 5 显示了各个样品的红外透射谱,可以看到主要的吸收峰位于波数 845 cm⁻¹ 到 1060 cm⁻¹ 之间,且吸收峰随折射率的增大向短波数方向移动。根据资料 Si—O 键的吸收峰在波数 1060 cm⁻¹ 左右^[6],而 Si—N 键的吸收峰在 845 cm⁻¹ 附近^[7]。随着 O₂ 分压的增大,折射率降低, SiO_xN_y 中 Si—O 键数量逐渐增多, Si—N 键则相应减少,所以导致总的吸收峰向纯 SiO₂ 方向靠。从图 5 上我们发现在 2330 cm⁻¹ 附近还存在一个小的吸收峰,对应于该吸收峰为 Si—H 键^[8],但在反应条件中并没有 H 元素,且气体的纯度都很高,所以不可能由反应气体引入。一个合理的解释是抽真空时残存的水汽及吸附于真空室内壁受撞击释放的水汽受轰击分解产生 H 或 H⁺ 与 Si 化合所致。因此为了减少生成的薄膜中 H 杂质的含量,应该提高本底真空,在不至于放电停止的前提下尽量降低溅射时的气压,从而减少吸附在真空室内壁上的水汽受轰击而释放出来的数量。

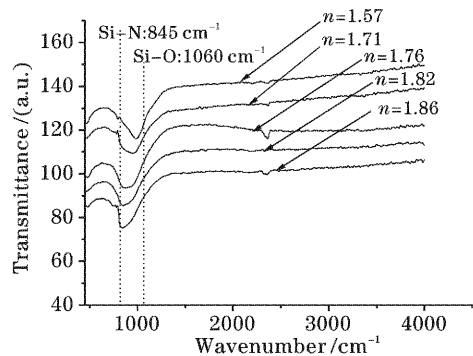


图5 不同折射率样品的红外傅里叶光谱曲线

Fig. 5 Fourier transform infrared spectra of different samples

SiO_xN_y 的禁带宽度是与 n 相关的另一个重要参量,折射率和禁带宽度都与薄膜的成分有关,我们通过测试计算得到了折射率的色散曲线,见图 6。其中 $n=1.92, n=1.82, n=1.76, n=1.57$ 分别表示折射率(632 nm 处)为 1.92, 1.82, 1.76, 1.57 的样品。根据 Wemple 和 DiDomenico 理论^[9],在低于禁带的透射

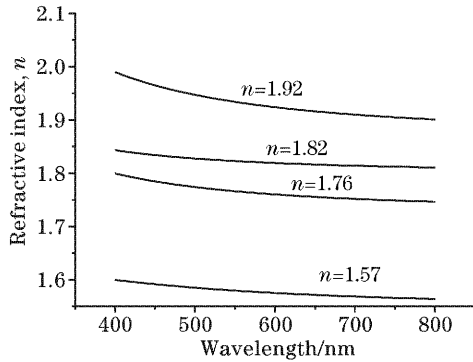


图 6 不同 O_2 分压的样品在可见光区的折射率光谱曲线
Fig. 6 Refractive index spectra of samples with different O_2 pressures

区,介电常量和频率的关系可以写成下式:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \omega_p^2 \sum_n \frac{f_n}{\omega_n^2 - \omega^2}, \quad (2)$$

其中 f_n 是对应于跃迁频率 ω_n 的电偶极子振荡力, ω_p 是价电子的等离子频率。对于固态的共价或离子化合物可以利用单振荡近似模型, (2) 式可以写成

$$\epsilon_1(\omega) - 1 \approx \frac{F}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2}, \quad (3)$$

(3) 式中的 F 和 E_0 与 (2) 式中所有的 f_n, ω_n 直接相关。Wemple 和 DiDomenico 定义 E_0 为振荡能, $E_d = F/E_0$ 定义为色散能, 代入 (3) 式中得到

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2}, \quad (4)$$

由 (4) 式作出 $(n^2 - 1)^{-1}$ 和 E^2 [即 $(\hbar\omega)^2$] 的曲线图见图 7。分析图 7 可见四个样品的曲线基本上为四条平行的直线, 对各条曲线分别求得斜率及延长线与纵轴的交点, 求得 E_0 和 E_d 见表 2。根据 Solomon 经验公式^[10] 有 $E_0 = 1.7E_g$, 所以禁带宽度 E_g 亦可给出, 也列于表 2 中。分析表 2 中 E_g 的值, 可见随着折射率的减小 E_g 的值单调增大。文献[6]报道的 SiO_2 的禁

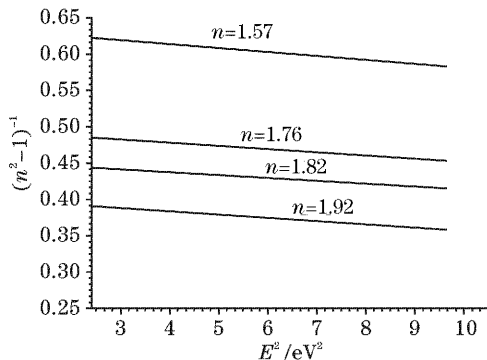


图 7 不同 SiO_xN_y 样品的 $(n^2 - 1)^{-1}$ 和 E^2 曲线图
Fig. 7 $(n^2 - 1)^{-1}$ versus E^2 for different SiO_xN_y samples

带宽度在 9 eV 左右, Si_3N_4 的禁带宽度为 5 eV 左右, 而根据 Bruggeman 有效介质近似, SiO_xN_y 可以看成是由 SiO_2 和 Si_3N_4 的组成, 所以 SiO_xN_y 的禁带宽度应该在这两者之间。我们用射频溅射的方法制备的 SiO_xN_y 薄膜的禁带宽度大约在 5~6.5 eV 之间。计算得到 E_d 的值也随着折射率的增大而变大, 这和理论模型符合。因为根据 Wemple 和 DiDomenico 的定义, E_d 为色散能, 它也是薄膜成分中 SiO_2 的含量百分比的一个参量。一般认为 E_d 和阴离子的价电子数目有关。显然每个 N 原子的成键数目要比 O 原子多。所以 SiO_xN_y 薄膜中 E_d 的值随折射率单调递增。

表 2 不同折射率的样品色散能和禁带宽度

Table 2 E_d, E_0 and E_g for different SiO_xN_y films

Sample	E_d /eV	E_0 /eV	E_g /eV
$n=1.92$	25.49	9.46	5.56
$n=1.82$	23.66	10.60	6.24
$n=1.76$	21.38	10.72	6.31
$n=1.57$	17.01	10.81	6.36

4 结 论

本文研究了不同 N_2/O_2 气流比率下采用射频磁控反应溅射法制备的 SiO_xN_y 薄膜的性能。实验结果表明, 薄膜的折射率和禁带宽度随气流比率单调变化。利用红外傅里叶光谱曲线给出了红外吸收峰的变化, 随着氧压的增加, 薄膜的红外吸收峰逐渐从 845 cm^{-1} (Si-N 键) 向 1060 cm^{-1} (Si-O 键) 移动。文中分析了薄膜折射率、成分、禁带宽度和色散能的内在联系。用控制 N_2/O_2 气流比率的方法可以制备折射率在 1.46 到 1.92 之间, 消光系数又足够小的 SiO_xN_y 薄膜, 同时薄膜的禁带宽度位于 5~6.5 eV 之间。 SiO_xN_y 这些可变性特点, 使得它在光波导和微机电系统等领域有越来越重要的应用。

参 考 文 献

- 1 Lowe A J, Powell M J, Elliontt S R. The electronic properties of plasma-deposited films of hydrogenated amorphous SiN_x ($0 < x < 1.2$) [J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(4): 1251~1258
- 2 Tabasky M, Bulat E S, Tweed B *et al.*. Investigation of thick, low-temperature plasma deposited silica films for waveguide fabrication [J]. *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 1994, **12**(4): 1244~1251
- 3 Li Jinyan, Hou Lisong, Ruan Hao *et al.*. Effects of sputtering technical parameters on optical properties of AgInSbTe phase-change films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(5): 638~640 (in Chinese)
李进延, 侯立松, 阮昊等. 溅射工艺参数对 AgInSbTe 相变薄膜光学性质的影响 [J]. *光学学报*, 2001, **21**(5): 638~640
- 4 Shen Weidong, Liu Xu, Ye Hui *et al.*. A new method for determination of optical constant and thickness of thin film [J].

- Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(7): 885~889 (in Chinese)
沈伟东, 刘 旭, 叶 辉 等. 确定薄膜厚度和光学常数的一种新方法[J]. *光学学报*, 2004, **24**(7): 885~889
- 5 Jin Yonghao, Yao Liying, Tang Zhaosheng *et al.*. Optical properties of TiN films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(1): 101~104 (in Chinese)
金永浩, 姚李英, 汤兆胜 等. 氮化钛薄膜的光学性能分析[J]. *光学学报*, 2003, **23**(1): 101~104
- 6 Scopel W L, Fantini M C A, Alayo M I *et al.*. Local structure and bonds of amorphous silicon oxynitride thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **413**(1~2): 59~64
- 7 Habraken F H P M, Tijhaar R H G, Van der Weg V F *et al.*. Hydrogen in low-pressure chemical-vapor-deposited silicon (oxy) nitride films[J]. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(2): 447~453
- 8 Modreanu M, Tomozeiu N, Cosmin P *et al.*. Optical properties of LPCVD silicon oxynitride[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **337**(1~2): 82~84
- 9 Wemple S H, DiDomenico M. Behavior of the electric constant in covalent and ionic materials[J]. *Phys. Rev. (B)*, 1971, **3**(4): 1338~1351
- 10 Solomon I, Schmidt M P, Senemaud C *et al.*. Band structure of carbonated amorphous silicon studied by optical, photoelectron, and X-ray spectroscopy[J]. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **38**(18): 13263~13270

征 订 启 事

《光学手册》

顾问: 龚祖同 主编: 李景镇 陕西科学技术出版社 16开, 1541页, 定价: 100.00元

本手册是我国编写的第一本基础性大型光学手册。全书有 2700 多个公式, 1400 余幅插图和 400 多个数据表格, 230 万字。手册包括 25 个光学分科, 5 个附录, 2 个索引。由 20 多位光学专家编撰完成, 在编写过程中得到了龚祖同、王大珩、侯洵、薛鸣球等著名光学专家的指导和帮助, 保证了该手册的编写质量和权威性。资料丰富, 表达方式详细得当, 是“一本兼顾光学工作者和非光学科技工作者的参考书”(引自王大珩院士为本书的题词)。

《第十六届全国激光会议论文集》

第十六届全国激光学术会议于 2003 年 10 月 19~22 日在上海举行, 会议论文集由《中国激光》编辑部以增刊形式出版。增刊定价为每册 100 元, 光盘版为每张 50 元。

本期增刊共收录了 170 多篇论文, 约 600 多页。出版时间为 2004 年 3 月。论文集较全面地反映了近年来我国激光科学技术研究、应用和产业化的最新成果, 显示了激光科学技术对国家 863 计划、重大项目、国家基金和产业发展等方面的重要作用与贡献。

《第八届国际光电子和光通信学术会议(OECC'2003)论文集》

第八届国际光电子和光通信学术会议于 2003 年 10 月 13~16 日在上海举行, 会议论文集由《光学学报》编辑部以增刊形式出版。增刊定价为每套 100 元, 光盘版为每张 50 元。

论文集共收录论文 436 篇, 800 多页, 分上下两册。对该论文集 OECC 会议节目委员会的评价是: 质量之高, 可与国际上知名的优秀论文集媲美。

如需购买, 请与光学期刊联合编辑部葛晓红联系。

电话: 021-69918427

请从邮局汇款 地址: 上海 800-211 信箱, 光学期刊联合编辑部 邮编: 201800

光学期刊联合编辑部
2004 年 4 月