

磁控反应溅射 SiN_x 薄膜的研究*

朱 勇 沈伟东 叶 辉 顾培夫

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江, 杭州 310027)

摘 要 用磁控反应溅射(RF)的方法制备了 SiN_x 薄膜. 分析了以硅为靶材, 用 N₂/Ar 做溅射气体条件下不同的气流比率、总气压以及沉积速率对薄膜光学常数和表面结构形态的影响, 得出较低总气压下气流比率对薄膜光学常数的影响是最关键的, 而总气压较大的时候, 水汽影响增大, 气流比率的影响反而不明显. 最后提出了合适的工艺条件来制备符合要求的 SiN_x 薄膜.

关键词 SiN_x 薄膜; 磁控反应溅射; 光学常数

中图分类号 O484.4+1

文献标识码 A

0 引言

氮化硅因其优良的光电性能、化学稳定性耐磨损等特点而得到普遍重视^[1]. 利用氮化硅做掩膜、绝缘层以及表面保护层等已得到广泛应用. 在硅集成电路的钝化处理中也取得了较好的应用效果, 在减反膜和 F-P 腔等光电领域的应用也越来越广泛^[2], 因此制备高性能的氮化硅薄膜成了研究的热点.

氮化硅薄膜可以利用各种方式来制备, 包括 CVD、PECVD、反应蒸发和反应溅射等. 利用磁控反应溅射来制备氮化硅薄膜是目前比较有潜力的一种方法, 此法可在低温下制备含 H 少的 SiN_x 薄膜而且比较易于控制膜层的结构和成分. 不利的是, 磁控反应溅射的氮化硅薄膜的光学常数严重依赖于反应溅射的条件, 这些条件包括射频功率、总气压以及气体比率等, 所以探讨这些条件对氮化硅薄膜参数的影响机制以及找寻最优条件是必不可少的. 有关氮化硅的制备和制备条件对薄膜性能的影响有较多报道^[3,4], 但大都集中在氮化硅膜的化学成分比、折射率、聚集密度等的研究. 本文中针对光学上的应用而重点研究各种条件对光学常数的影响以及影响机制.

实验设计了四组方法制备了 SiN_x 薄膜, 用分光光度计测试了透射率曲线, 利用曲线拟合的方法计算得到了薄膜厚度和光学常数. 并对数据与制备条件的关系做了详细的研究, 得到了一些有价值的试验结果, 为用于光学目的的氮化硅薄膜的制备提供了依据.

1 SiN_x 膜的制备

所有氮化硅薄膜均在沈阳聚智电子科技有限公司生产的 ZDZK-01SM 上制备. 该设备的极限真空为 1×10^{-4} Pa. 基板和靶材距离为 11 cm. 靶材为 $\Phi 60$

厚 5 mm 纯度为 99.999% 的 Si 靶, 为保证良好的接触并提高电流稳定性, 硅片和靶座之间垫有很薄的铜片. 溅射气体分别为纯度 99.999% 的 Ar 和 N₂, 气体流量用质量流量计控制. 膜厚用石英晶振片监控. 为达到良好的均匀度, 基片旋转, 转速为 27 r/min. 每次溅射前在 Ar 环境中放电 5 min, 以除去 Si 靶表面的氧化层及其他杂质. 薄膜的透射光谱特性由 Shimadzu 公司 UV-3101PC 型分光光度计测量. 表面结构形态通过 AFM 测量. 四组实验的具体制备工艺参数见表 1. 基板均为 $\Phi 40$ 的石英玻璃片, 沉积过程基板未加热, 但溅射过程因离子轰击基板温度略有升高.

表 1 制备 SiN_x 薄膜的工艺条件

试验编号	射频频率/W	初始压强 / ($\times 10^{-4}$ Pa)	N ₂ 流量 / (sccm)	Ar 流量 / (sccm)	总气压 / Pa
A 组	200	6	10~75	0~20	0.68
B 组	200	6	2~7	14	0.36~0.45
C 组	200	6	50~100	0	0.5~1.0
D 组	200	6	7	14	0.43~0.68

(通过高阀调节气压)

2 实验结果及分析

2.1 从透射率曲线拟合光学常数

图 1 和图 2 分别为 A 组和 B 组的 SiN_x 样品的分光透射率曲线. 考虑到反应磁控溅射的聚集密度

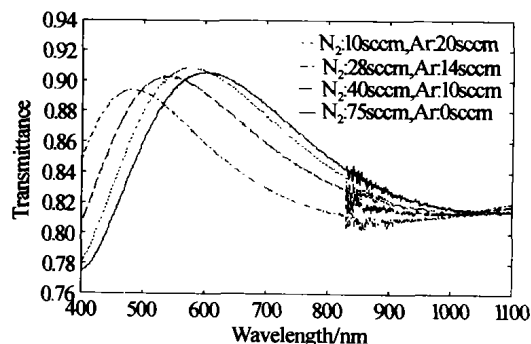


图 1 SiN_x 透射率曲线(A 组)

Fig. 1 Transmittance spectra of SiN_x produced via routine A

*国家自然科学基金(69976026)资助课题

Tel: 0571-87951190 Email: zorsea@sohu.com

收稿日期: 2003-11-24

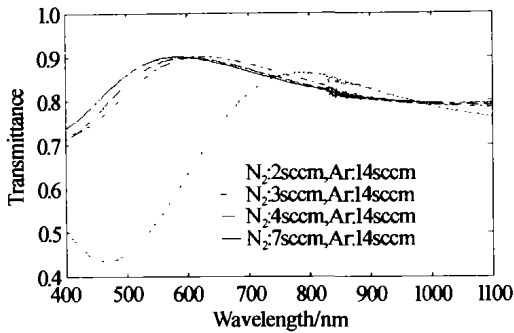


图2 SiN_x 透射率曲线(B组)

Fig. 2 Transmittance spectra of SiN_x produced via routine B 较大,一般都在 92% 以上,故略去了对波长漂移和聚集密度的测试. 我们运用一种基于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. 该方法的基本原理是:透过率曲线中包含了 n, k, 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数. 对于大多数介质薄膜在远离吸收波段时,它们的光学常数都满足 Cauchy 模型

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

除富硅严重,吸收很大的 SiN_x 薄膜(无法用该拟合方法得到,我们通过计算来求得特定几个波长处的光学常数),对于我们制备的 SiN_x 薄膜以及测试的光谱范围,应用 Cauchy 模型是完全合适的.

图3是选取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. 拟合得到的厚度与台阶仪测得的厚度及晶振监控仪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.

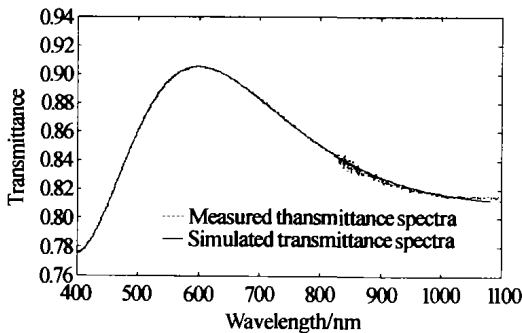


图3 实际透射率曲线和拟合曲线

Fig. 3 Transmittance spectra compared with simulated curve

2.2 N₂/Ar 流量比率对 SiN_x 薄膜光学常数的影响

N₂ 和 Ar 流量的比率对 SiN_x 膜的光学常数的影响很大,图4为 Ar 流量控制在 14 sccm,改变 N₂ 流量得到的一组 SiN_x 薄膜的折射率曲线,其中 N₂ 流量分别为 2,3,4 和 7 sccm. 由图可见随着氮气流量的增加折射率下降,因为薄膜中 Si/N 比率下降,折

射率对 Si/N 比率变化敏感. 对于氮气流量为 2 sccm 的情况下, SiN_x 薄膜是富硅严重,吸收很大的薄膜,这从图4的透射率曲线也可以看出来,通过计算在 630 nm 处 $n = 2.4$ (Si₃N₄ 大块材料折射率为 2.0 左右),当氮气流为 3 sccm 时,折射率和消光系数都迅速下降,折射率(630 nm 处)从 2.4 降到 1.97,消光系数(500 nm 处)从 0.03 降到 0.008 左右. 继续增加氮气比率消光系数和折射率平缓下降,变化幅度不是很大,由此可见,富硅和富氮的分界处在 N₂/Ar 气体流量比率为 2/14 到 3/14 之间,过了此转折点氮已经基本饱和,继续增大 N₂ 比率,此时已处于富氮区域,折射率和消光系数的变化较小. 溅射速率主要与射频源功率(本实验中功率恒定为 200 W)和溅射气体流量相关,本实验中 Ar 作为溅射气体, N₂ 作为反应气体. 理论上,要得到高折射率低吸收的 SiN_x 薄膜 N₂ 的流量应大一点,但随着 N₂ 比率的增大也增加了溅射粒子与氮分子的碰撞几率,从而使得到达基板的粒子能量降低,不但减慢了速率同时使成膜质量变差,膜层中空穴的增多导致聚集密度下降,从而使折射率不断减小. 所以通过大幅地增加 N₂ 流量来继续减小消光系数是以折射率大幅下降为代价的,在需要高折射率低吸收的光学应用上并不可取. 我们在控制总气压为 0.68 Pa 下改变 Ar/N₂ 流量比率,发现折射率几乎不随着 Ar/N₂ 流量的改变而变化,见图5. 由此可见

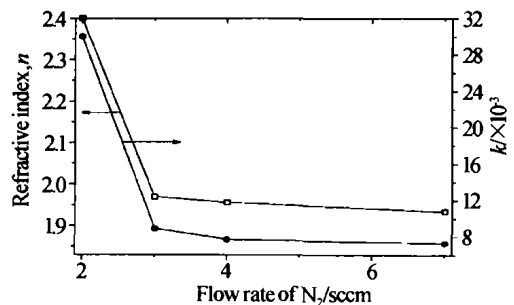


图4 不同 N₂/Ar 气流比率下 SiN_x 的折射率和消光系数曲线(B组)

Fig. 4 Refractive index and extinction coefficient of SiN_x deposited on different flow ratio of N₂/Ar(routine B)

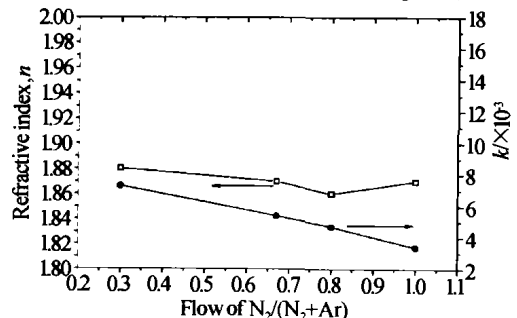


图5 不同 N₂/Ar 气流比率下 SiN_x 的折射率和消光系数曲线(A组)

Fig. 5 Refractive index and extinction coefficient of SiN_x deposited on different flow ratio of N₂/Ar(routine A)

随着总气压的变大,气流比率的影响已经退居次要位置.总气压增大会带来 SiN_x 薄膜组分变化这将在下面讨论.

2.3 总气压对 SiN_x 薄膜光学常数的影响

溅射时总气压增大,折射率和消光系数都变小.这是因为气压的增大导致溅射粒子碰撞加剧, SiN_x 薄膜的膜层结构从多晶到致密柱体直至柱体加空隙的趋势变化^[5],薄膜体内的缺陷和空穴增多,聚集密度也下降,但聚集密度的降低是有限的.我们认为气压的增大导致吸附在真空室内壁的水汽受粒子撞击增多,受撞击而释放出来水汽导致 SiN_x 薄膜中氧组分增加,从而使折射率不断下降.这与文献[6]介绍的用 RBS 测试 SiN_x 化学成分比的结果一致.图 6 给出了纯 N_2 条件下总气压改变对 SiN_x 薄膜光学常数的影响.可见随着总气压的增大,折射率不断下降,消光系数也有不同程度的下降.恒定 N_2/Ar 流量比率条件下亦观察到同样的趋势.当总气压较大时,改变 N_2/Ar 流量比率, SiN_x 膜的光学常数基本不变,如图 5 所示.实验中发现为获得较高折射率 (> 1.9) 的薄膜和较快的溅射速率,总气压不宜超过 0.5 Pa.

2.4 溅射速率

影响消光系数的另一个原因是由于薄膜表面和体内的不完善而造成的光散射.引起光散射的原因包括表面粗糙度,粗糙的晶格界面,孔穴的微观结构,针孔、缺陷等.对于磁控溅射淀积的 SiN_x 薄膜,最主要的影响因素是淀积速率,而淀积速率又取决于功率源,总气压,溅射气体的种类等.功率源的电流和电压分别决定着溅射气体荷能粒子的数目和单个粒子所携带的动能.

本实验中,作为溅射工作气体的主要是 Ar,溅射电压一定时荷能粒子 (Ar^+) 的能量也一定,随着 N_2 流量的增大,部分溅射粒子的能量在行进过程中受到碰撞而损耗,使沉积速率下降(见图 7).在纯 N_2 条件下, N_2 既作为反应气体同时也作为溅射气体,但 N_2 作为溅射气体时溅射速率很低,并且随 N_2 气压的增大而持续变小(见图 8),直至 N_2 气压过低辉光放电无法持续.我们在实验中发现 N_2 气压在 0.4 Pa 时已不能持续辉光放电.由于辉光放电是由溅射时放出的二次电子来维持的,这也从另一个角度说明了 N_2 的溅射速率低.另一方面,气压增大时引起的粒子与气体分子间的碰撞,使到达基板表面的 Si 原子能量过低,影响了成膜时在基板表面的横向迁移率,从而使表面结构形态变差.图 9 为沉积速率分别为 0.54 nm/min(图(a), N_2 作溅射气体)和 1.9 nm/min(图(b), Ar 作溅射气体)时, SiN_x 薄

膜表面结构的 AFM 形貌图.可见图(b)较(a)明显晶粒均匀,膜表面比较平滑.统计显示图(a)中平均粗糙度 3 nm,(b)中平均粗糙度为 1 nm.

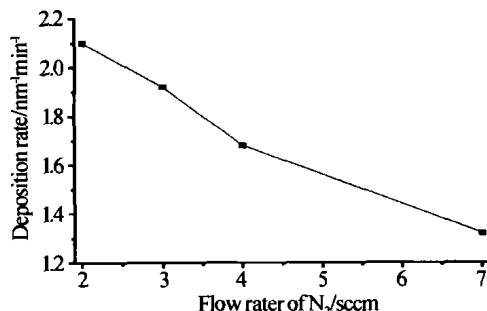


图 7 沉积速率随 N_2 流量的变化,其中 Ar 恒定为 14 sccm
Fig. 7 Dependence of deposition rate on changing N_2 flow rate while keeping Ar flow constant

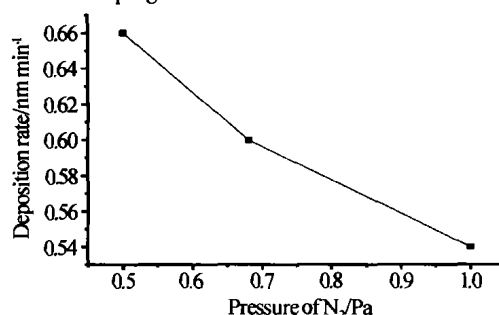
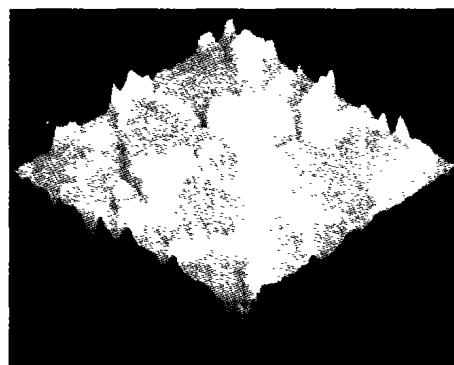
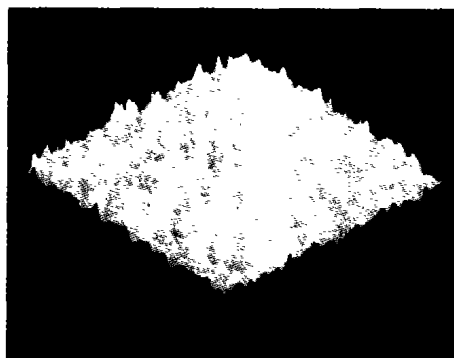


图 8 纯 N_2 条件下沉积速率随气压的变化
Fig. 8 Dependence of deposition rate on total pressure completely in N_2 atmosphere



(a) Completely in N_2 atmosphere



(b) At the flow ratio of $\text{N}_2/\text{Ar}14/3$

图 9 不同沉积速率下 SiN_x 薄膜的 AFM 形貌图
Fig. 9 AFM micrographs of SiN_x films deposited under different rate

3 结论

研究了在不同的氮气和氩气分压下,磁控反应

溅射制备的 SiN_x 薄膜的光学常数, 得出在总气压较小的情况下, SiN_x 薄膜的光学常数随气体比率的影响非常显著, 在 N₂/Ar 比率为 1/7 到 3/14 时折射率从 2.4 迅速降到 1.97, 消光系数从 0.03 降到 0.008, 可见该处是富硅与富氮的转折点. 此后再增大氮气分压折射率继续平缓下降, 而消光系数变化很小. 在控制气流比率恒定的条件下, 研究了总气压对溅射速率和光学常数的影响. 增大总气压会降低溅射速率和折射率, 总气压为 0.68 Pa 时, 改变气体比率几乎对折射率已没有影响, 消光系数也只有较小的变化. 从光学应用的角度来说将气压控制在 0.4 Pa 左右, 氮气占总压比 15% 左右, 或者氮气分压在 0.03 Pa 左右, 可得到较高折射率而消光系数较小的 SiN_x 薄膜. 磁控溅射 SiN_x 薄膜的光学常数受反应条件影响是很复杂的, 可以通过改变反应条件来控制制备的薄膜的光学常数.

参考文献

1 Powell M J, Orton J W. Characteristics of amorphous silicon

staggered-electrode thin-film transistors. *Appl Phys Lett*, 1984, **45**(2): 171 ~ 173

- 2 Solgaard O, Sandejas F S A, Bloom D M. Deformable grating optical modulator. *Optics Lett*, 1992, **17**(9): 688 ~ 690
- 3 Kishore R, Singh S N, Das B K. Screen printed titanium oxide and PECVD silicon nitride as antireflection coating on silicon solar cells. *Renewable Energy*, 1997, **12**(2): 131 ~ 135
- 4 Lee S H, Lee I, Yi J. Silicon nitride films prepared by high-density plasma chemical vapor deposition for solar cell applications. *Surf Coat Technol*, 2002, **153**(1): 67 ~ 71
- 5 Qiu X, Yarmati E. Composition and properties of SiN_x films produced by reactive r. f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1987, **151**(2): 223 ~ 233
- 6 Xu Gang, Jin Ping, Tazawa Masato, et al. Optical investigation of silicon nitride thin films deposited by r. f. magnetron sputtering. *Thin solid Films*, 2003, **425**(1): 196 ~ 202

Silicon Nitride Thin Films Deposited by R. F. Magnetron Sputtering

Zhu Yong, Shen Weidong, Ye Hui, Gu Peifu

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

Received date: 2003-11-24

Abstract Silicon nitride thin films were deposited on K9 glass by r. f. magnetron sputtering without heating. Comparisons of the optical properties were made as the films' deposition conditions changed. Several different deposition routines showed that gas ratio played much more important role than total gas pressure when total pressure is low. The turning point of Si-rich film and N-rich film lies at the flow rate N₂-to-Ar of 3:14. Keeping total pressure low is necessary for the sake of deposition rate and refractive index. SiN_x thin films were studied by AFM and UV-VIS scanning spectrophotometer.

Keywords Silicon nitride thin film; R. F. magnetron sputtering; Optical properties



Zhu Yong received his B. S. in Optical Engineering Dept. of Zhejiang University in 2002. Now he is pursuing M. S. in Institute of Thin Film Technology of Optical Engineering Dept, Zhejiang University. His research presently focuses on micro-opto-electro-mechanical systems (MOEMS).