

文章编号:1001-9014(2011)03-0237-05

等离子体辅助电子束蒸发低温制备 SiO₂ 纳光子薄膜

盛明裕^{1,2}, 赵源^{1,3}, 刘富强², 胡巧多², 郑玉祥¹, 陈良尧^{1*}

(1. 复旦大学, 光科学与工程系, 上海 200433; 2. 上海商学院, 电子信息系, 上海 200235;

3. 上海第二工业大学, 信息显示与光电技术系, 上海 201209)

摘要: SiO₂ 纳光子薄膜在光伏领域、纳光子和微电子学领域里有着广泛的应用. 采用等离子体辅助电子束蒸发方法在低温条件下制备 SiO₂/Si 纳光子薄膜样品, 通过椭圆偏振光谱分析法研究薄膜光学性质随 3 种工艺条件(生长速率、衬底温度和射频等离子体功率)的变化规律, 获得了薄膜的机械、化学和光学性能优于传统方法的纳光子薄膜工艺制备条件.

关键词: 等离子体辅助; 电子束蒸发; 纳光子薄膜

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A

Low-temperature deposition of SiO₂ nanophotonic film

SHENG Ming-Yu^{1,2}, ZHAO Yuan^{1,3}, LIU Fu-Qiang², HU Qiao-Duo²,
ZHENG Yu-Xiang¹, CHEN Liang-Yao^{1*}

(1. Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Department of Electronics Information Engineering, Shanghai business school, Shanghai 200235, China;

3. Department of optical electronics Information Engineering, Shanghai second polytechnic university, Shanghai 201209, China)

Abstract: SiO₂ nanophotonic film is widely used in the areas of photovoltaic, nanophotonics and microelectronics. Plasma-assisted electron beam evaporation was used to produce the SiO₂/Si nano-film at low temperature. By using the ellipsometric method, we studied the optical properties of the nano-films under three different process conditions, such as deposition rate, substrate temperature and radio-frequency power. The best condition to make the SiO₂/Si nano-film was obtained. The studies of the mechanical, chemical and optical properties of the SiO₂/Si nanofilm show that the nano-film prepared with plasma assisted electron beam evaporation under the best condition is superior to that produced by the conventional methods.

Key words: plasma assistant; electron beam evaporation; nanophotonic film

PACS: 68.55.-a, 81.15.Aa

引言

随着现代能源技术和信息技术的发展, 光伏器件、光电子器件微型化和集成化的程度越来越高, 纳光子薄膜已经成为上述领域的研究热点. SiO₂ 材料是一种低 k 和低折射率的介电材料, 具有良好的绝缘特性. 纳米尺度的 SiO₂ 薄膜是制备硅基光伏器件、硅基电致发光器件、光子窄带通滤波器和微电子器件的重要基础材料. 在硅基太阳能电池的制备过程中, 纳米尺寸 SiO₂ 薄膜主要被作为一种表面钝化层^[1]. 在硅基电致发光器件研究中, 纳米尺寸的

SiO₂ 薄膜作为绝缘层, 可以提高发光效率, 获得较低的开启电压^[2-4]. 在光子窄带通滤波器中, 纳米尺寸的 SiO₂ 薄膜被作为低折射率材料制备多谐振腔结构滤波器. 在现代高速、低功耗、高密度大规模微电子集成电路技术领域, 纳米尺寸 SiO₂ 因为良好的绝缘性能被广泛用作绝缘埋层.

SiO₂ 薄膜的传统制备方法有热氧化法、电子束热蒸发和化学反应等制备方法. 热氧化方法是指在高温(900 ~ 1200℃)下氧化硅片表面形成 SiO₂ 薄膜, 包括干氧氧化、湿氧氧化以及水汽氧化法^[5-7]. 采用热氧化法, 制备温度高会引起的薄膜热应力大

收稿日期: 2010-09-10, 修回日期: 2010-10-26

基金项目: 上海市教委创新项目(10YZ213)

作者简介: 盛明裕(1978-), 女, 上海人, 上海商学院讲师, 博士, 主要研究微纳光学薄膜制备、光谱特性分析, E-mail: mysheng@fudan.edu.cn.

* 通讯作者: E-mail: lychen@fudan.ac.cn.

Received date: 2010-09-10, revised date: 2010-10-26

和杂质扩散等问题,严重影响成膜质量.电子束蒸发方法作为一种热蒸发技术,具有速度快、污染小等优点,但它制备的薄膜堆积密度不够高,是含有孔隙的柱状疏松结构,因此采用这种方法制备的薄膜放置在空气中会产生波长漂移现象.化学反应方法制备的薄膜其元素化学态和化学配比难以达到理想的稳定态,容易生成 SiO_x 纳米薄膜^[8~11].

为了制备应力小、结构致密、元素化学态和化学配比稳定的 SiO_2 薄膜,本工作采用等离子体辅助电子束蒸发方法在 Si 基片(100)面上制备了 SiO_2 纳光子薄膜样品,样品的膜层厚度被石英晶体振荡控制器预置在 100nm. 本文首先采用椭圆偏振光谱分析方法研究三种工艺条件(生长速率、衬底温度和射频等离子体辅助功率)对薄膜光学性质的变化规律,从而获得了最佳的薄膜生长工艺条件.然后,采用扫描电子显微镜(SEM)测量样品的表面形貌,X射线光电子能谱(XPS)测量薄膜元素的化学态和化学配比,研究分析在最佳工艺条件下制备 SiO_2 纳光子薄膜的物理和化学特性.结果表明:采用等离子体辅助电子束蒸发方法制备的 SiO_2 纳光子薄膜,不仅可以通过降低制备温度从而降低薄膜的热应力,而且薄膜结构致密,化学态和组分接近理想值,表面平整,其机械、光学和化学性能均优于传统制备工艺制备薄膜.

1 实验方法

1.1 等离子体辅助电子束蒸发薄膜生长系统

本实验采用了集电子束蒸发、ICP 离子源辅助沉积、石英晶振测厚和红外光学监控四个功能模块于一体的等离子体辅助电子束蒸发薄膜生长系统.该薄膜生长系统真空室尺寸为 $1100 \times 1200\text{mm}$,蒸镀前本底真空度优于 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$,真空室里有两台功率为 10kW 的 E 型电子枪和一台功率为 2kW 的 ICP 等离子体辅助沉积源.样品制备过程中,采用美国 MAXTEX 公司生产的 MDC-360 石英晶体测厚仪控制电子枪功率,对 99.99% 纯度的 SiO_2 靶材进行电子束蒸发,同时向 ICP 等离子体源通入纯度为 99.99% 的氧气和氩气的混合气体,进行等离子体辅助沉积,将 SiO_2 薄膜沉积到 Si 基片(100)面.样品基片固定在可同时放置四片基片的基片座上,基片可用卤钨灯烘烤加热,基片温度通过固定在基片座上的热电偶测量,并通过电子温度控制器使其保持在所要求的温度上.

1.2 工艺参数对薄膜光学特性的影响

在本研究中,采用等离子体辅助电子束蒸发方法在不同的工艺条件(生长速率、衬底温度和射频等离子体辅助功率)下制备了一系列 SiO_2/Si 纳光子薄膜样品,并且通过石英晶体振荡控制器将膜层厚度预置在 100nm. 采用椭圆偏振光谱法在 $1.5 \sim 4.5\text{eV}$ 光子能量范围和 70° 入射角条件下,测量 SiO_2 薄膜样品的椭偏参数.采用 Sellmeier 模型分析样品的折射率,进而获得最佳薄膜生长工艺条件和规律.

1.2.1 生长速率对 SiO_2 薄膜光学特性的影响

采用电子束蒸发方法制备 SiO_2/Si 纳光子薄膜样品,真空室的工作压强为 $4.8 \times 10^{-3}\text{Pa}$,薄膜的生长速率采用石英晶体振荡器控制在 $0.4 \sim 1.0\text{nm}/\text{sec}$ 范围内,衬底不加热.采用 Sellmeier 模型分析样品的椭偏参数进而获得薄膜样品的折射率,如图 1 所示.因为薄膜的沉积的过程是一个综合平衡过程,它包括薄膜材料分/原子在衬底上吸附、迁移、凝结和成膜四个过程.薄膜生长速率越高,组成薄膜的分子和原子在衬底上迁移时间越短,越难到达能量最低位置,结果导致成膜结构中存在很多缺陷,填充密度低,折射率降低.从图 1 我们可以看出,在同样的含氧压强条件下,生长速率在 $0.4 \sim 1.0\text{nm}/\text{sec}$ 范围, SiO_2 薄膜的折射率确实随生长速率的减小而增大,并且当生长速率为 $0.4\text{nm}/\text{sec}$ 时,薄膜折射率最高,说明此种条件下,薄膜的堆积密度最高,薄膜结构最致密稳定.

1.2.2 衬底温度对 SiO_2 薄膜光学特性的影响

采用电子束蒸发方法制备 SiO_2/Si 纳光子薄膜样品,真空室的工作压强在 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,衬底温度采用热电偶控制在 $20 \sim 120^\circ\text{C}$ 范围内,薄膜的生长

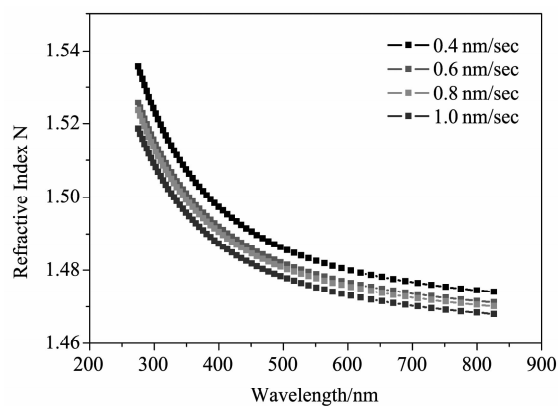


图 1 SiO_2 薄膜的折射率随生长速率的变化
Fig. 1 Refractive index of SiO_2 film changing with growth rate

速率用石英晶体振荡器控制在 0.4nm/sec. 因为在薄膜生长过程中,随着衬底温度的升高,薄膜材料的分子和原子在衬底上通过热交换获得的迁移动能增大,进而更容易达到能量最低的位置,薄膜的填充密度增高,折射率升高. 从图 2 我们可以看出,衬底温度在 20 ~ 120℃ 范围, SiO₂ 薄膜的折射率随衬底温度的升高而增大,并且当衬底温度为 120℃ 时,薄膜折射率最高,说明此种条件下,薄膜的堆积密度最高,薄膜结构更加致密稳定.

1.2.3 射频等离子体源功率对 SiO₂ 薄膜光学特性的影响

采用等离子体辅助电子束蒸发方法制备 SiO₂/Si 薄膜样品,射频等离子体辅助功率控制在 0 ~ 200W,反应气体 Ar/O₂ 的流量比为 1: 1,真空室的工作压强为 0.15Pa,薄膜的生长速率用石英晶体振荡器控制在 0.4nm/sec,衬底不加热. 因为在等离子体辅助沉积过程中,成膜分子通过与等离子体的相互碰撞获得能量,所以等离子体的密度越大、能量越高,成膜分子获得的能量就越高. 成膜分子只有获得足够的能量,才能在蒸发的过程中,形成填充密度高、稳定性好的薄膜. 从图 3 我们可以看出,在等离子体辅助沉积薄膜的过程中,当射频辅助功率控制在 0 ~ 200W 范围内时,射频辅助功率越大, SiO₂ 薄膜的折射率越高,并且当射频等离子体辅助功率为 200W 时,薄膜折射率最高,说明此种条件下,薄膜的堆积密度最高,薄膜最致密稳定.

由此,我们可以得到 SiO₂/Si 纳光子薄膜的最佳制备工艺条件:薄膜的生长速率在 0.4nm/sec,衬底温度在 120℃,射频等离子体辅助功率在 200W. 我们在最佳工艺条件下制备薄厚为 100nm 的 SiO₂

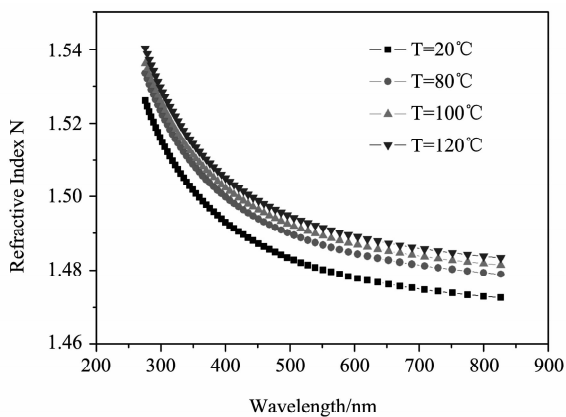


图 2 SiO₂ 薄膜的折射率随衬底温度的变化
Fig. 2 Refractive index of SiO₂ film changing with substrate temperature

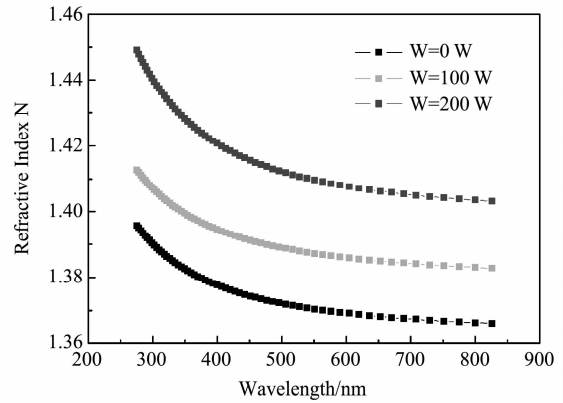


图 3 SiO₂ 薄膜的折射率随射频等离子体辅助功率的变化
Fig. 3 Refractive index of SiO₂ film changing with radio-frequency power of plasma assisted evaporation

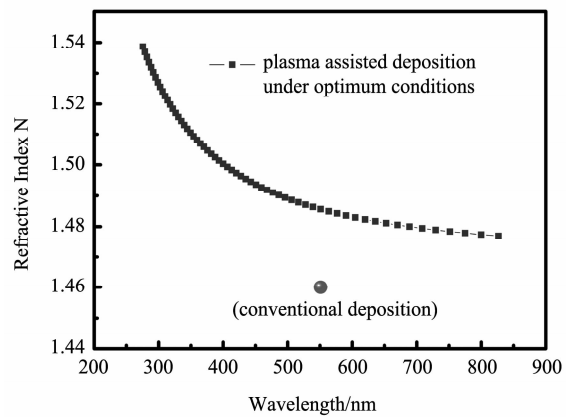


图 4 等离子体辅助电子束蒸发和传统薄膜制备方法制备 SiO₂ 薄膜的折射率比较
Fig. 4 Comparison of refractive index of SiO₂ film between conventional deposition and plasma assisted electron beam evaporation under optimum condition

纳光子薄膜,采用椭圆偏振光谱方法分析薄膜折射率随波长的变化如图 4 所示. 由图 4 可以得出:在最佳工艺条件下,采用等离子辅助电子束蒸发方法制备 SiO₂ 纳光子薄膜,其折射率在 550nm 波长为 1.486,高于传统制备方法制备 SiO₂ 薄膜的折射率 1.46^[12,13]. 因此采用等离子辅助电子束蒸发的方法制备的 SiO₂ 薄膜,比传统制备方法结构更致密,不易产生波长漂移,光学性能更优.

薄膜应力的变化规律满足:当衬底温度在 20 ~ 800℃ 的范围,热应力随着温度的减小而减小^[14~16]. 本文采用等离子体辅助电子束蒸发方法制备 SiO₂/Si 薄膜,最佳衬底温度为 120℃,远远低于传统薄膜制备工艺的衬底温度 (>200℃),所以薄膜的热应力很小,其机械性能优于传统的薄膜制备工艺.

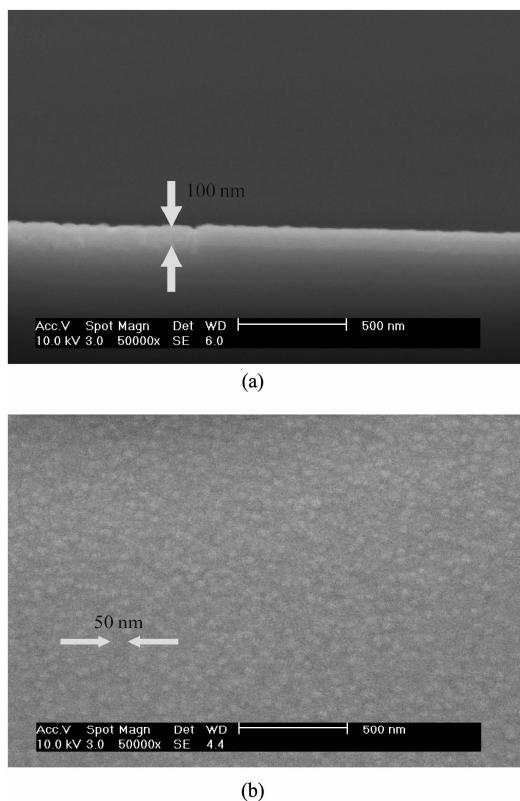


图5 SiO₂ 薄膜的 SEM 照片 (a) SiO₂ 薄膜的侧面图 (b) SiO₂ 薄膜的表面图

Fig. 5 SEM picture of SiO₂ film (a) Side view of SiO₂ film (b) Surface view of SiO₂ film

为了进一步检测采用最佳工艺条件制备 SiO₂/Si 纳光子薄膜样品的表面形貌和元素化学态和化学配比,我们采用扫描电子显微镜 (SEM) 测量样品的表面形貌和颗粒大小, X 射线光电子谱 (XPS) 测量薄膜元素的化学态和化学配比. SEM 测量结果表明:薄膜表面平整,颗粒大小约为 40 ~ 50nm,薄膜厚度约为 100nm,与石英晶体测厚仪的结果基本一致,如图 5 所示. XPS 测量结果如图 6 所示:薄膜中 O 元素的光电子峰的峰位为 533.3eV 正是 O²⁻ 的特征峰,薄膜中 Si 元素的光电子峰的峰位为 103.5eV 正是 Si⁴⁺ 的特征峰位,薄膜样品 Si/O 组分为 0.48,优于传统制备方法产生的多价态 (Si²⁺, Si⁴⁺) 多组分的 SiO_x 薄膜^[8-11].

2 结论

本实验采用等离子体辅助电子束蒸发方法在低温下制备 SiO₂/Si 纳光子薄膜样品. 采用变入射角波长扫描椭圆偏振光谱仪分析了薄膜样品的光学性质,结果表明:生长速率在 0.4 ~ 1nm/sec 范围,薄膜的折射率随生长速率的增大而减小;衬底温度在 20

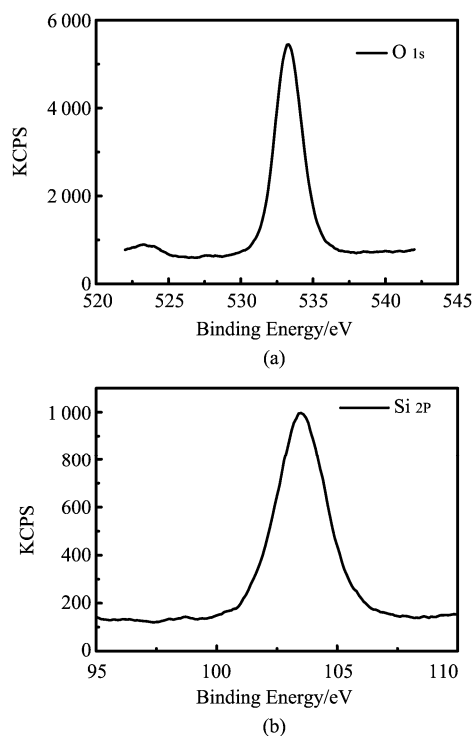


图6 SiO₂ 薄膜的 XPS 谱图 (a) SiO₂ 薄膜中 O 元素的 XPS 谱图 (b) SiO₂ 薄膜中 Si 元素的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectrum of SiO₂ film (a) XPS spectrum of element O in SiO₂ film (b) XPS spectrum of element Si in SiO₂ film

~ 120℃, 薄膜的折射率随着衬底温度的升高而增大;射频等离子体源功率范围在 0 ~ 200W,薄膜的折射率随着射频功率的增大而增大. 由此,可以得到 SiO₂ 纳光子薄膜的较佳工艺制备条件:薄膜的生长速率在 0.4nm/sec,衬底温度在 120℃,射频等离子体辅助功率在 200W. 在此工艺条件下制备的 SiO₂ 纳光子薄膜,表面平整,表面颗粒大小约为 40 ~ 50nm,在 550nm 波长的折射率为 1.486,起性能优于传统制备方法制备 SiO₂ 薄膜. 综上所述,采用等离子体辅助电子束蒸发方法在最优化工艺条件下制备 SiO₂ 薄膜,薄膜热应力小,结构致密,表面平整,元素化学态和组分比接近理想值,其机械、化学和光学性能优于传统制备方法制备的纳光子薄膜.

致谢 本工作获得国家自然科学基金委项目(编号 JHJ60938004),上海市科委项目(编号 08DJ1400302),上海市教委创新项目(编号 10YZ213)的资助和上海教育委员会重点学科建设项目(No. J5180Q),作者在此表示感谢.

REFERENCES

- [1] Jan Schmidt, Mark Kerr, Andr'es Cuevas. Surface passi-

- vation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour-deposited SiN films and thin thermal SiO₂/plasma SiN stacks [J]. *Semicond. Sci. Technol.* 2001, **16**: 164—170.
- [2] Puzder A, Williamson A J, Crossman J C, *et al.* Surface chemistry of silicon nanoclusters [J]. *Physical Review Letters*, 2002, **88**(9):097401-1—097401-4.
- [3] Ma Z X, Liao X B, He J, *et al.* Annealing behaviors of photoluminescence from SiO_x:H [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, **83**(12):7934—7939.
- [4] Wang Y Q, Kong G L, Chen W D, *et al.* Getting high-efficiency photoluminescence from Si Nanocrystal in SiO₂ matrix [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(22):4174—4176.
- [5] Chiou Y L, Sow C H, Li G, *et al.* Growth characteristics of silicon dioxide produced by rapid thermal oxidation processes [J]. *Applied Physics Letters*, 1990, **57**(9):881—883.
- [6] Queeney T, Weldon M K, Chang J P, *et al.* Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidation silicon [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**(3):1322—1330.
- [7] CHEN Tao, XI Zhen-qiang, YANG De-ren, *et al.* Study of IR Spectrum for Rapid thermal oxidation of silicon dioxide thin film [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment* (陈涛, 席珍强, 杨德仁, 等. 快速热氧化制备二氧化硅薄膜的红外研究. *材料热处理学报*), 2007, **28**(1):5—8.
- [8] ANDRULEVIČIUS Mindaugas, TAMULEVIČIUS Sigita, GNATYUK Yuriy, *et al.* XPS Investigation of TiO₂/ZrO₂/SiO₂ Films Modified with Ag/Au Nanoparticles [J]. *MATERIALS SCIENCE*, 2008, **14**(1):8—14.
- [9] Seah M P, Spencer S J, Ultrathin SiO₂ on Si IV. Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity [J]. *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 2003, **35**: 515—524.
- [10] Wang Shen-wei, YI Li-xin, SU Meng-chan, *et al.* A study of Depositing Amorphous SiO_x Films vis Magnetron Sputtering by FTIR Method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (王申伟, 衣立新, 苏梦蟾, 等. 红外吸收光谱法研究磁控溅射沉积 SiO_x 非晶薄膜的过程. *光谱学与光谱分析*), 2007, **27**(3):456—459.
- [11] Burak Ulgut, Sefik Suzer, XPS Studies of SiO₂/Si System under External Bias [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 2939—2943.
- [12] Arthur A. Tracto Coatings Materials and Surface Coatings [C]. USA: CRC Press, 2006.
- [13] Gracia F, Yubero F, Holgado J P, *et al.* SiO₂/TiO₂ thin films with variable refractive index prepared by ion beam induced and plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **500**, 19—26.
- [14] Zhang Chunbo, Khalil Najafi, Fabrication of thick silicon dioxide layers for thermal isolation [J]. *J. Micromech. Microeng.* 2004, **14**:769—774.
- [15] Vivekanaand Bhatt, Sudhir Chandra, Sushil Kumar, *et al.* Stress evaluation of RF sputtered silicon dioxide film for MEMs [J]. *Indian Journal of pure & applied physics*, 2007, **45**:377—381.
- [16] Ming Fang, Dafei Hu, Jianda Shao, Evolution of stress in evaporated silicon dioxide thin film [J]. *Chinese Optics Letters*, 2010, **8**(1):119—122.

(上接 211 页)

- [4] Li F, Mo D, Cao C B, *et al.* Ellipsometry study of InN thin films prepared by magnetron sputtering [J]. *J. Materials Sci.*, 2001, **12**:725—728.
- [5] Brunner D, Angerer H, Bustarret E, *et al.* Optical constants of epitaxial AlGaIn films and their temperature dependence [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**:5090—5096.
- [6] Huttel Y, Gomez H, Cebollada A, *et al.* Epitaxial growth of AlN on sapphire (0001) by sputtering: a structural, morphological and optical study [J]. *J. Crystal Growth*, 2002, **242**:116—123.
- [7] Joo H Y, Kim H J, Kim S J, *et al.* The optical and structural properties of AlN thin films characterized by spectroscopic ellipsometry [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **368**:67—73.
- [8] Djuricic A B, Li E H. Modeling the optical constants of hexagonal GaN, InN, and AlN [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**:2848—2853.
- [9] Grille H, Schmittler Ch, Bechstedt F. Phonons in ternary group-nitride alloys [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **61**:6091—6105.
- [10] Kang T T, Hashimoto A, Yamamoto A. Raman scattering of indium-rich Al_xIn_{1-x}N: Unexpected two-mode behavior of A₁(LO) [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**:033301(1-4).
- [11] Dmitriev A, Oruzhenikov A. The rate of radiative recombination in the nitride semiconductors and alloys [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**:3241—3246.
- [12] Wethkamp T, Wilmers K, Cobet C, *et al.* Dielectric function of hexagonal AlN films determined by spectroscopic ellipsometry in the vacuum-uv spectral range [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**:1845—1849.
- [13] Naik V M, Weber W H, Uy D, *et al.* Ultraviolet and visible resonance-enhanced Raman scattering in epitaxial Al_{1-x}In_xN thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**:2019—2021.