

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.01.006

直流磁控溅射制备二氧化硅薄膜及其性能^{*}

张 剑, 陈文革

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 采用直流反应磁控溅射法在单晶硅上制备二氧化硅薄膜。利用 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)以及傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)等研究制备过程中氧含量和溅射功率对薄膜的微结构、表面形貌以及红外吸收等性能的影响。结果表明, 室温下溅射出的 SiO₂ 薄膜是非晶结构的; 随着氧含量的增加, 折射率、沉积速率、粗糙度都逐渐减小; 沉积速率和粗糙度随着溅射功率的增加而增加; 当氧气含量为 40% 时, 薄膜的折射率接近二氧化硅的折射率(1.46)。退火后薄膜的压电常数随氧含量的增加先增大再减小, 介电常数随着频率的增大而减小。

关键词: 磁控溅射; 非晶; 表面形貌

中图分类号: TG174.444 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2013)01-0034-06

Properties of the Silicon Dioxide Films Fabricated by DC Reactive Magnetron Sputtering

ZHANG Jian, CHEN Wen-ge

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

Abstract: Silicon dioxide thin films were prepared by direct current (DC) reactive magnetron sputtering on silicon substrate. The effects of oxygen concentration and sputtering power on the structure and properties of the SiO₂ films were studied by X-ray diffraction(XRD), atomic force microscopy (AFM) and Fourier transform infrared spectrometer(FTIR). The results show that the SiO₂ films sputtered at room temperature are amorphous structure. The refractive index, deposition rate and roughness decrease with increasing oxygen concentration, and the deposition rate and the roughness increase with increasing power sputtering power. When the oxygen content is 40%, the refractive index of the films is close to that of the silica(1.46). After annealing, the films' piezoelectric constant first increases then decreases with increasing oxygen concentration, and the dielectric constant decreases with increasing frequency.

Key words: magnetron sputtering; amorphous; surface morphology

0 引 言

非晶 SiO₂ 具有较高的致密度、很强的光致发光性、良好的绝缘性、极高的光透过率、良好的热稳定性、较高的激光损伤阈值和优良的光学性能。非晶 SiO₂ 薄膜可作为半导体芯片的钝化层金属-氮化物-氧化物-半导体(MNOSD)存储器件中的电荷存储层以及薄膜晶体管中的栅介质层等^[1-2]; 在高激光损伤阈值的光学多层介质薄膜

领域常用作低折射率材料^[3]; 同时, 在微电子器件和集成器件、光学薄膜器件和传感器等^[4] 领域得到了很好的应用。

国内外学者针对薄膜的不同用途及要求研究了很多制备方法, 如等离子化学气相沉积法(PECVD)、溶胶凝胶法、热氧化法、等离子喷涂法等^[5-7]。传统的制备方法存在着大面积均匀性差、结构较疏松、操作复杂等不足^[8]。而磁控溅射有

收稿日期: 2012-11-07; 修回日期: 2013-01-15; 基金项目: * 西安市科技攻关项目(CXY1124-1)

作者简介: 张剑(1984-), 男(汉), 陕西西安人, 硕士生; 研究方向: 压电材料及器件

网络出版日期: 2013-01-21 10:50; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130121.1050.001.html>

引文格式: 张剑, 陈文革. 直流磁控溅射制备二氧化硅薄膜及其性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 34-39.

沉积速率高、沉积温度低、致密度高、安全无公害等优点,且其溅射阴极尺寸可按比例扩大,因此适合于大面积沉积^[9-10]。此外,还可以溅射各种固体材料,溅射速率高,且薄膜的附着性好,各种参数易于控制,因而得到了广泛的应用^[11-14]。

何智兵^[3]等研究了直流反应磁控溅射方法制备的 SiO₂ 薄膜的化学配比和光学性能等,研究表明在氧分量较大的气氛下, SiO₂ 薄膜的化学失配度较小,薄膜均匀致密,在 400~1 100 nm 有良好的光透过性。许生^[15]等采用中频双靶反应磁控溅射法制备了 SiO₂ 薄膜,研究表明中频双靶反应磁控溅射沉积 SiO₂ 薄膜的设备和工艺可以高速率、大面积制备高质量的 SiO₂ 膜。

目前国内外关于采用单晶硅靶直流反应溅射非晶二氧化硅薄膜的研究鲜有报道。文中采用直流反应磁控溅射法制备了非晶二氧化硅薄膜,通过改变氧气含量和溅射功率在单面抛光的单晶硅衬底上沉积了氧化硅薄膜,对薄膜的透过率、沉积速率、表面形貌和压电性能进行了研究。

1 试验材料及方法

试验采用了 FJL520 型超高真空磁控与离子束复合溅射设备,靶材为纯度 99.999 % 的单晶硅(尺寸 Φ 60 mm \times 3 mm),溅射气体为高纯氩气(99.99 %),反应气体为高纯氧气(99.99 %),本底真空为 3.0×10^{-3} Pa,衬底为单晶硅片,镀膜之前基片用酒精、去离子水、丙酮进行 15 min 的超声处理,烘干后放入镀膜机。靶基距为 60 mm,镀膜前用 Ar 对靶材进行 15 min 预溅射,除去表面的杂质和氧化物,然后通氧气,待电流和电压稳定后打开挡板进行溅射。

试验分两组:一组是功率为 80 W 不变,总气压 1.2 Pa,氧气体积分数分别取 20%、30%、40%、50%、60%;一组是氧气为 40%,总气压不变,功率分别为 60、80、100、120、140 W。室温溅射,时间均为 30 min。

把溅射后的薄膜在箱式炉空气气氛下进行退火处理,退火温度为 1 400 $^{\circ}$ C,退火时间 30 min。将退火后的 SiO₂ 膜刷好银电极后置于温度 110 $^{\circ}$ C 左右的油浴中,待温度稳定后,缓慢施加直流电压至 6 kV/mm 的电场,极化 30 min。关闭电源,取出样品,放置 24 h 后测其压电性能。

采用 SPI3800-SPA-400 型扫描探针显微镜

(SPM)的原子力显微镜(AFM)模块观察薄膜的表面微观形貌,表征其粗糙度情况。物相分析采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪,采用铜靶 Ka 线($\lambda=0.154\ 1\ \text{nm}$),管电压 40 kV,管电流 30 mA,测试步长 0.02° ,扫描速度 $10\ (^{\circ}/\text{min})$,扫描模式采用 2θ 连续扫描, 2θ 的范围是 $10\sim 90^{\circ}$ 。采用日本 OLYMPUS 公司生产的 LEXTOLS4000 型激光共聚焦显微镜测膜厚。用 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪测试 $400\sim 4\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内 SiO₂ 薄膜的吸收谱。采用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪测量压电常数(d_{33})。采用 TH2818 自动元件分析仪测不同频率下的电容 C,由电容计算出相对介电常数(ϵ_r)。其公式为:

$$\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 \cdot A \quad (1)$$

式中:

C:被测样品在一定频率下测得的电容(F);

A:膜的有效面积(m^2);

d:膜的厚度(m);

ϵ_0 :真空介电常数, $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}\ \text{F/m}$ 。

2 试验结果与分析

2.1 SiO₂ 薄膜的 XRD 分析

图 1 是不同氧气含量下制备的 SiO₂ 薄膜的 XRD 图。制备条件为溅射功率 80 W,总气压 1.2 Pa,在室温下溅射 30 min,由图谱可以看出无论氧气含量多少,均是一个宽化的馒头峰,没有明显的衍射峰出现,说明 SiO₂ 薄膜是非晶态结构,而且氧含量对薄膜结构的影响不大。

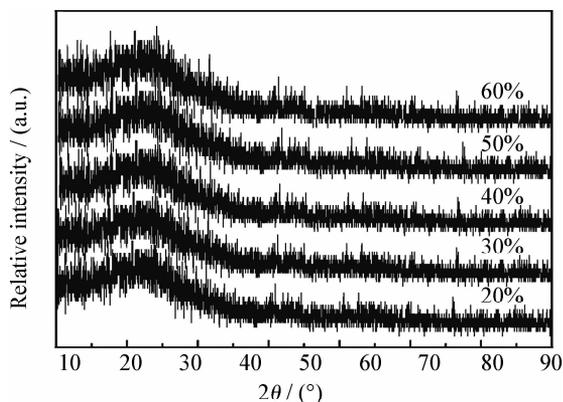


图 1 不同氧气含量下制备的 SiO₂ 薄膜的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of the SiO₂ films at different oxygen concentration

2.2 SiO₂ 薄膜的红外光谱分析

图2为氧气含量为40%的SiO₂薄膜在400~4 500 cm⁻¹范围内的红外吸收光谱, Si-O键有摇摆、伸缩以及弯曲振动3种模式。由图可以看出, 在800~1 100 cm⁻¹范围内有两个吸收峰, 1 000 cm⁻¹左右的是伸缩振动吸收峰, 800 cm⁻¹附近是弯曲振动吸收峰, Si-O-Si键的摇摆振动吸收峰在400~500 cm⁻¹附近出现, SiO₂的特征吸收峰分别出现在450 cm⁻¹、1 000 cm⁻¹和1 147 cm⁻¹附近, 这些峰也反映出SiO₂的主要特征。

通常认为氧化硅薄膜由于O-H键的密度较高而使薄膜比较疏松, 而制备的薄膜没有出现O-H键吸收峰, 说明含水少所以可以认为薄膜的致密度相对较高。这与文献[16-17]的分析结果一致。

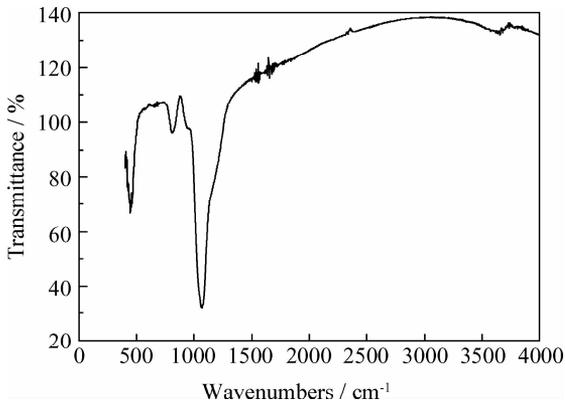


图2 SiO₂薄膜的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of the SiO₂ films

2.3 SiO₂ 薄膜的沉积速率及折射率

图3是SiO₂薄膜的折射率和沉积速率与氧含量的关系曲线。由图可以看出: 氧含量对SiO₂薄膜沉积速率影响比较大。当氧流量较小时, 氧原子不足而氩气充足, 氩气离子轰击硅靶, 大量的硅原子被溅射出来, 而靶面氧化速度小于溅射速度, 所以氧化物迅速被溅射出去, 因此沉积速率高。随着氧含量的增加溅射气氛中的氧离子增加, 使靶面的氧化物增多, 而氧化物的溅射速率比硅的溅射速率低, 故沉积速率较低。

由图3还可看出: 折射率与氧含量的关系。由于氧含量少, 溅射出的过多的Si不能与氧充分反应使得制备的薄膜中含有较多的单晶硅, 薄膜的折射率会偏大。随着氧含量增加, 更多的氧气能够与Si反应, 沉积的薄膜中生成的SiO₂逐渐

增加, 当氧气含量为40%时, 薄膜的折射率接近二氧化硅的折射率(1.46)。而当氧含量继续增加, 没有参加反应的氧原子就形成了晶格氧空位, 出现了生长缺陷, 使薄膜密度降低, 因此薄膜的折射率会逐渐降低到小于理想值。

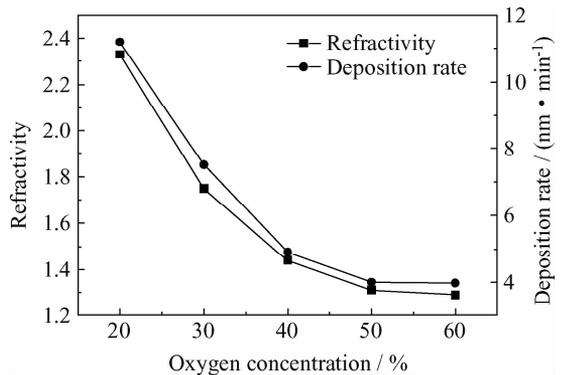


图3 SiO₂薄膜的折射率和沉积速率与氧含量的关系

Fig. 3 The relationships of the refractivity and deposition rate with the oxygen concentration

图4是SiO₂薄膜的沉积速率与溅射功率的关系曲线。由图可知: 沉积速率随溅射功率的增加几乎成线性变化。当溅射功率为60 W时, 由于功率小所以入射离子的能量较低, 溅射出的硅原子少, 不足以与氧原子反应生成氧化硅, 所以沉积速率相对较低。当电源的功率增大, 两极之间的电场增强, 氩气被电离的几率就增大, 产生的离子能量随之增大, 进而轰击靶面的离子数量也增加, 吸附在衬底上的硅原子的解吸数减少, 和氧原子的反应增加, 提高了薄膜的生长效率, 沉积速度加快。因此, 薄膜的沉积速率随输入功率的增加而增大。但是过高的功率密度会使溅

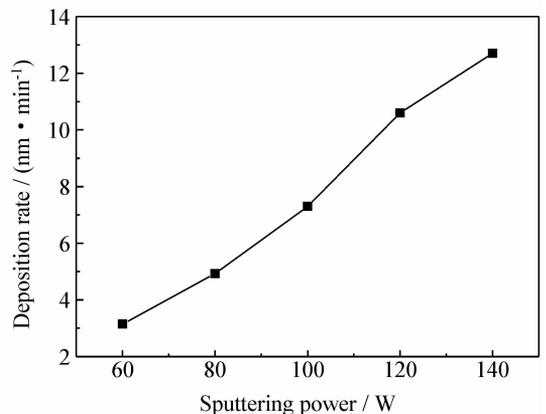


图4 SiO₂薄膜的沉积速率与溅射功率的关系

Fig. 4 The relationships of deposition rate of the SiO₂ films with the sputtering power

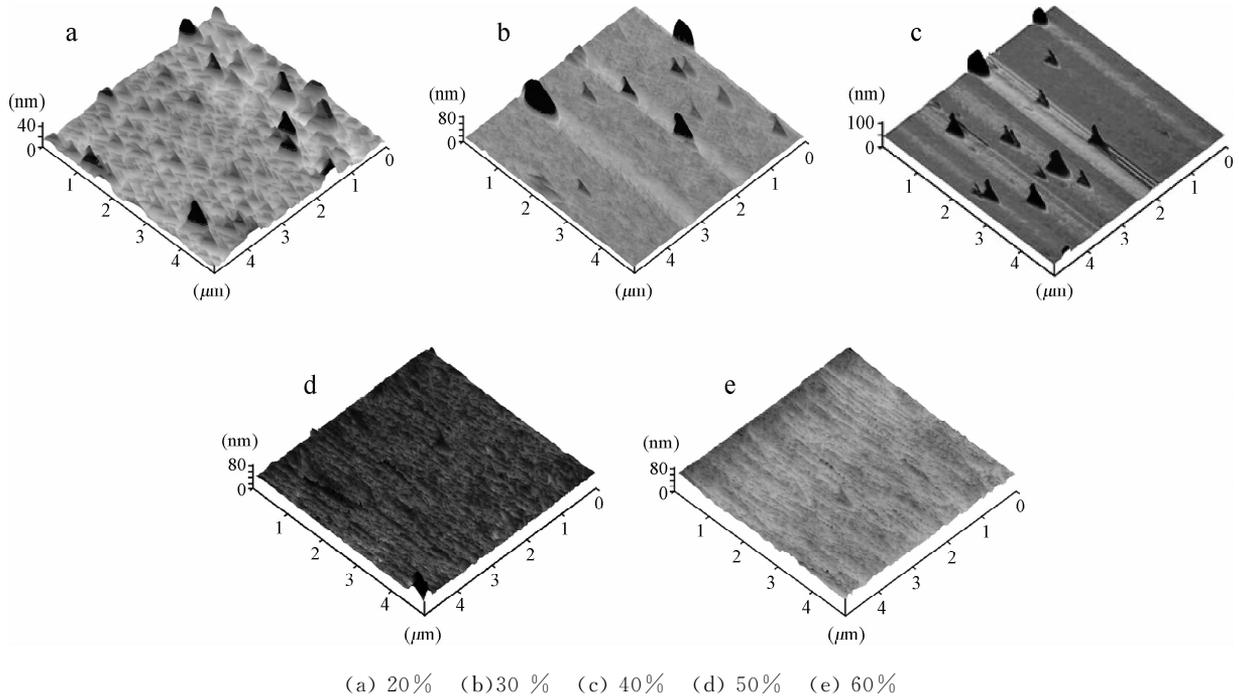
射原子以原子团形式沉积,对薄膜的致密度、表面粗糙度和薄膜均匀性都有不利影响。同时,由于功率密度大,靶材可能因承受不了过高的热应力和机械应力而炸裂^[18]。因此,在实际试验过程中溅射功率也不宜过大。

2.4 SiO₂ 薄膜的 AFM 分析

图 5 是不同氧气含量下制备的 SiO₂ 薄膜的 AFM 图。由图可以看出,氧含量少的情况下薄膜表面出现突起的颗粒和沟壑,分布不均匀,而且局部晶粒粗大,整体粗糙度大,表面高低起伏明显,结构较为复杂。这是由于氧含量少,沉积

速率较大产生较多的粒径大的颗粒。随着氧气含量的增加,表面大颗粒逐渐减少,表面结构趋于简化,薄膜的粗糙度减小(见表 1)。这是因为氧气含量低时溅射出的 Si 原子没有和氧气完全反应,会有一些粒径大的 Si 原子分散在薄膜中。而随着氧气的增加,足够多的氧原子和 Si 原子反应使薄膜中的 Si 原子逐渐减少,粗糙度随之减小,薄膜表面变得均匀、连续、平滑且较致密。

图 6 是 SiO₂ 薄膜的粗糙度和溅射功率的关系曲线。由图可以看出,随着功率的增加,薄膜表面的粗糙度会增加。这是因为 Si 原子被溅射



(a) 20% (b)30% (c) 40% (d) 50% (e) 60%
图 5 不同氧气含量下制备的 SiO₂ 薄膜的 AFM 图
Fig. 5 AFM images of the SiO₂ films at different oxygen concentration

表 1 不同氧气含量下 SiO₂ 薄膜的均方根粗糙度

Table 1 RMS roughness of the SiO₂ films at different oxygen concentration

O ₂ concentration/%	20	30	40	50	60
RMS roughness/nm	1.93	1.71	1.25	1.21	1.09

下来之后,在基底表面沉积、形核,由于基底的温度低,原子在基底表面移动、扩散的能力减弱,不能在基底表面合适的位置形核。又因为随着溅射功率的增大,沉积速率也增大致使有些薄膜颗粒来不及扩散,这些颗粒不断聚集、生长致使粗糙度变大。

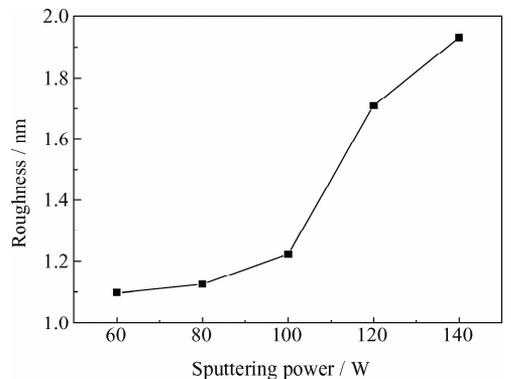


图 6 SiO₂ 薄膜的粗糙度和溅射功率的关系
Fig. 6 The relationships of roughness of the SiO₂ films with the sputtering power

2.5 退火后 SiO₂ 薄膜的压电性能

图7为退火后的 SiO₂ 薄膜的压电常数与氧含量的关系曲线。由图所示:随氧含量的增加, SiO₂ 薄膜的压电常数也随之增大,但随后出现下降趋势,当氧含量为 40% 时达到最大值。这是因为氧气低时薄膜中有未反应完全的 Si 原子不能和 SiO₂ 薄膜很好的结合,电畴不容易翻转从而影响了薄膜的极化性能,降低了薄膜的 d_{33} 。

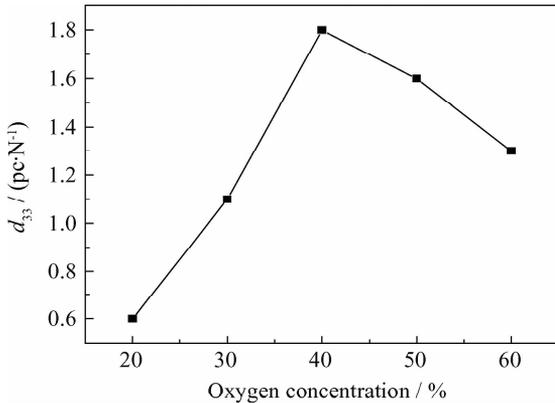


图7 SiO₂ 薄膜的压电常数与氧含量的关系

Fig. 7 The relationships of piezoelectric constant of the SiO₂ films with the oxygen concentration

图8是退火后的 SiO₂ 薄膜的介电常数与测试频率的关系曲线。从图可以看出随着测试频率的增大,不同氧含量的 SiO₂ 薄膜的介电常数都呈下降趋势。氧含量低时,薄膜中掺杂着未反应的 Si 原子,而 Si 的介电常数为 11.9^[19],所以薄膜的介电常数偏大。随着氧气增加氧化硅层增加,介电常数降低。当氧含量为 40% 时,介电常数为 2.5~4.4,与文献[20]报道的结果相符。

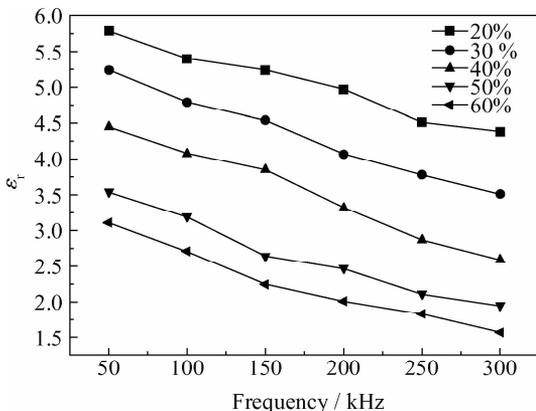


图8 SiO₂ 薄膜的相对介电常数与测试频率的关系

Fig. 8 The relationships of relative dielectric constant of the SiO₂ films with the test frequencies

3 结论

(1) 采用真空度为 3.0×10^{-3} Pa, 总气压为 1.2 Pa, 氧含量为 40%, 功率为 80 W 的直流反应磁控溅射法可在单晶硅上制备出致密度相对较高的非晶二氧化硅薄膜。

(2) 室温下不同氧气含量溅射出的 SiO₂ 薄膜都是非晶结构的。氧气含量对薄膜的结构影响不明显。随着氧含量的增加, 折射率、沉积速率、粗糙度都逐渐减小。当氧气含量为 40% 时, 薄膜的折射率接近二氧化硅的折射率(1.46)。沉积速率和粗糙度随着溅射功率的增加而增加。

(3) 退火后的 SiO₂ 薄膜的压电常数随氧含量的增加先增大再减小, 介电常数随频率的增大而减小。氧含量为 40% 时, 薄膜的性能较佳。

参考文献

- [1] Lucovsky G. Silicon oxide/silicon nitride dual-layer films. A stacked gate dielectric for the 21st century [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 254: 26-37.
- [2] Shibada N. Plasma-chemical vapor-deposited silicon oxide/silicon oxynitride double-layer antireflective coating for solar cell [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1991, 30: 997-1001.
- [3] 何智兵, 吴卫东, 唐永建, 等. 不同氧氮比例对氧化硅薄膜的结构及性能的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(2): 169-171.
- [4] Gignacm, Parrilltm, Chandra Shekhar G V. Porous SiO₂ films analyzed by transmission electron microscopy [J]. Thin Solid films, 1995, 261(1/2): 59-63.
- [5] Kim J H, Yang H S, Baik K H, et al. Development and properties of nanostructured thermal spray coatings [J]. Current Applied Physics, 2006, 6(6): 1002-6.
- [6] Bartzsch H, Glob D, Bocher B, et al. Properties of SiO₂ and Al₂O₃ films for electrical insulation applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2003 (174/175): 774-778.
- [7] Song Yo Seung, Lee In Gyu, Lee Deuk Yong, et al. High-temperature properties of plasma-sprayed coatings of YSZ/NiCrAlY on inconel substrate [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A332: 129-133.
- [8] 张剑, 陈文革, 王艳丽, 等. 等离子喷涂制备压电石英膜材料 & 性能分析 [J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(4): 53-56.
- [9] 何乐年, 徐进, 王德苗. 反应 RF 磁控溅射法制备非晶氧化硅薄膜及其特性研究 [J]. 真空, 2001(3): 16-19.
- [10] Zhou J, Wu Z, Liu Z H. Influence and determinative factors of ion to atom arrival ratio in unbalanced magnetron

- sputtering systems [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 15(6): 775-781.
- [11] 李勇,孙成伟,刘志文,等.磁控溅射 ZnO 薄膜生长的等离子体发射光谱研究 [J].物理学报,2006,55(8):4232-6.
- [12] 袁广才,徐征,张福俊,等.以 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ 为复合绝缘缓冲层的 ZnO-TTFT 透过率的研究 [J].功能材料,2007,38(2):186-189.
- [13] 辛萍,孙成伟,秦福文,等.反应磁控溅射 ZnO/MgO 多量子阱的光致荧光光谱分析 [J].物理学报,2007,56(2):1083-7.
- [14] 谷建锋,刘志文,刘明,等. Si(001) 基片上的反应射频磁控溅射 ZnO 薄膜的两步生长方法 [J].物理学报,2007,56(4):2369-76.
- [15] 许生,侯晓波,范垂祯,等.硅靶中频反应磁控溅射二氧化硅薄膜的特性研究 [J].真空,2001,5:1-6.
- [16] Akimori Tabate, Noriaki Matsuno, Yasuo Suzuoki. Optical properties and structure of SiO_2 films prepared by ion-beam sputtering [J]. Thin Solid Films (289), 1996: 84-89.
- [17] Wu W, Chiou B. Optical and mechanical properties of reactively sputtered silicon dioxide films [J]. Semiconductor Science and Technology, 1996, 11: 317-1321.
- [18] 林明通,陈国荣,杨云霞,等.溅射工艺参数对 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜沉积速率和介电性能的影响 [J].真空,2005,42(6):39-42.
- [19] 赵明锐,刘晓明,朱钟淦,等.基于 MEMS 硅基底的 L 波段圆极化微带天线的研究与设计 [J].机械与电子,2010,7:1-5.
- [20] Zambona L S, Mansano R D, Mousinho A P. Low-temperature deposition of silicon oxide and silicon nitride by reactive magnetron sputtering [J]. Microelectronics Journal, 2009, 40(1): 66-69.

作者地址:陕西省西安市碑林区金花南路5号 710048
西安理工大学材料科学与工程学院
Tel: (029) 8231 2383
E-mail: jeffiy@163.com

• 学术动态 •

第十一届全国摩擦学大会将在兰州举行

根据中国机械工程学会摩擦学分会工作条例和中国机械工程学会摩擦学分会第八届常务理事会的决定,定于2013年8月6~8日在兰州召开第十一届全国摩擦学大会。会议将通过学术活动和产品展示交流我国摩擦学界在摩擦学研究和应用方面取得的最新成果。

大会的主题是“绿色摩擦学及其创新应用”,将就摩擦学及其交叉领域内的热点问题,特别是节能减排、绿色制造、环境友好、能源、生物仿生、航空航天等高技术应用等问题展开讨论。欢迎广大在企事业、高等院校和研究机构从事摩擦学研究和应用的摩擦学工作者踊跃参加本次大会,促进我国摩擦学科学、工程及技术的发展。会议将邀请摩擦学领域的院士、专家和有关部委领导出席。会议将在甘肃兰州市国际会展中心举行,欢迎来自全国各地的摩擦学同仁参会。

学术报告主题内容包括:① 润滑;② 摩擦磨损;③ 微纳摩擦学;④ 涂层、表面/界面摩擦学;⑤ 生物摩擦学;⑥ 摩擦化学;⑦ 摩擦与磨损的测试与仿真;⑧ 工业摩擦学以及其他摩擦学相关问题。

会议征集论文,编辑电子版论文汇编,不出版纸质论文集;会议给代表提供录入电子版会议论文集的U盘,以便学术交流。截止日期为2013年6月15日,请将论文摘要或全文的电子版通过E-mail邮寄至大会秘书组(lpwang@licp.cas.cn),请注明会议论文。

联系人:王立平;电话:(0931) 4968 080, 13919423145;邮箱:lpwang@licp.cas.cn

(摘自中国机械工程学会网)