

线性微波化学气相沉积制备 SiN_x 薄膜的微结构及光学性能研究

张健 巴德纯 赵崇凌 刘坤 杜广煜

The microstructure and optical properties of SiN_x deposited by linear microwave chemical vapor deposition

Zhang Jian Ba De-Chun Zhao Chong-Ling Liu Kun Du Guang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 067801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.067801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

包埋 Pt 纳米粒子对金属-半导体-金属结构 ZnO 紫外光电探测器性能的影响

Effect of Pt NPs in the film on the performances of ZnO-based metal-semiconductor-metal structured ultraviolet photodetector

物理学报.2015, 64(6): 067802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067802>

多孔氧化铝薄膜的光致发光起源: 三种缺陷中心

Origin of nanopore alumina film photoluminescence: three kinds of defect centers

物理学报.2014, 63(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.247802>

H_2 气氛退火处理对 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜光电性能的影响

Effects of annealing in H_2 atmosphere on optoelectrical properties of Nb-doped TiO_2 thin films

物理学报.2014, 63(6): 068102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068102>

溅射功率对金属锰膜光学性质的影响

Influence of sputtering power on the optical properties of metal manganese film

物理学报.2013, 62(24): 247803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247803>

钛宝石飞秒激光器用色散补偿 Gires-Tournois 镜的研究

A Gires-Tournois mirror for dispersion compensation in the Ti-sapphire laser system

物理学报.2011, 60(2): 027804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.027804>

线性微波化学气相沉积制备SiN_x薄膜的微结构及光学性能研究*

张健^{1)2)†} 巴德纯²⁾ 赵崇凌²⁾ 刘坤²⁾ 杜广煜²⁾

1) (东北大学机械工程及自动化学院, 流体机械及工程研究所, 沈阳 110004)

2) (中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司, 沈阳 110179)

(2014年5月4日收到; 2014年10月29日收到修改稿)

利用自主研发的线性微波化学气相沉积系统在不同微波功率、微波占空比、基片温度、特气比例条件下制备了SiN_x薄膜. 通过扫描电子显微镜、椭圆偏振仪等表征测量技术, 研究了不同工艺参数对SiN_x薄膜表面形貌、元素配比、折射率、沉积速度的影响, 并探讨了薄膜元素配比、折射率、沉积速度间的关系. 结果表明: 利用线性微波沉积技术, 不同工艺参数下制备的SiN_x薄膜组成元素分布均匀, 同时具有平整的表面状态; 特气比例和微波占空比是影响薄膜折射率的最主要因素, 薄膜折射率在1.92—2.33之间连续可调; 微波功率、微波占空比、沉积温度、特气比例都对SiN_x薄膜沉积速度影响较大, 制备的SiN_x薄膜最大沉积速度为135 nm·min⁻¹.

关键词: 氮化硅薄膜, 线性微波化学气相沉积, 折射率, 沉积速度

PACS: 78.66.-w, 81.15.DJ

DOI: 10.7498/aps.64.067801

1 引言

SiN_x薄膜因具有优良的光电、机械、阻隔性能而被应用于各个领域, 特别是在光伏领域, SiN_x薄膜作为晶硅电池正面的增透、减反、钝化膜引起了太阳能行业的广泛关注. 该薄膜能够降低硅片表面反射率, 同时钝化硅片表面和减少内部的复合中心^[1-5]. 其制备方法较多, 有直脉冲磁控、射频反应磁控、电子回旋共振磁控、化学气相沉积(CVD)^[5-10]等. 然而就薄膜增透钝化双项性能的要求, 目前应用最广的是射频化学气相沉积(RF-CVD)方法^[11-16], 该方法制备的薄膜沉积速度快, 且由于制备原料中含有大量的H元素, 因此通过CVD方法制备的SiN_x薄膜中含有部分Si—H键、N—H键, 进而在起到光增透作用的同时, 起到良好的钝化效果. 但RF-CVD技术对设备要求较

高, 设备抗污染能力差, 系统维护周期短且工艺稳定性不易控制. 而微波沉积技术作为无源沉积技术, 同时具备系统抗污染能力强和工艺稳定性好的特点, 引起了人们的关注. 特别是随着高端线性微波源对中国市场的开放, 线性微波源沉积技术的应用前景将会越来越广, 但目前线性微波制备SiN_x薄膜的研究还很少. 本文采用自主研发的线性微波化学气相沉积系统(L-MWCVD)制备了高性能且工艺稳定性好的SiN_x薄膜, 同时研究了不同工艺参数对SiN_x薄膜微结构和光学性能的影响.

2 实验

利用沈阳科仪自主研发的L-MWCVD系统(2.45 GHz), 在不同工艺条件下制备了SiN_x薄膜. L-MWCVD系统大体与射频-等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)系统结构一致, 只是激励

* 教育部博士点基金(批准号: 20120042110031)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangjian811029@163.com

源为线性微波源. 图1为L-MWCVD原理图. 实验中采用经过机械抛光处理的(100)取向单晶硅片作为基体, 将基体用体积比5%浓度的HF浸泡5 min, 再用无水乙醇和丙酮溶液将基体超声波清洗10 min, 最后用去离子水冲洗2次后基体烘干. 开启L-MWCVD系统, 将样片放入预热腔体中加热基体.

而后真空环境传递到反应腔体, 反应腔的本底真空为 1×10^{-1} Pa, 通入定量反应气体 SiH_4 和 NH_3 , 再通过变频真空泵调节反应腔压力到20 Pa, 加载微波功率和微波占空比, 腔体内出现淡粉色的辉光放电. 由于该设备的微波源是线性源, 所以要求样片匀速线性通过微波源上方, 同时在样片运动过程中生长 SiN_x 薄膜. 最后通过冷却卸载腔取出样片. 单次生长时间是5 min. 表1是薄膜生长工

艺参数, 图2是微波沉积设备的示意图.

本文采用场发射扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Ultra)进行薄膜成分和表面状态分析; 采用椭圆偏振仪(SE400)进行薄膜厚度和折射率测量.

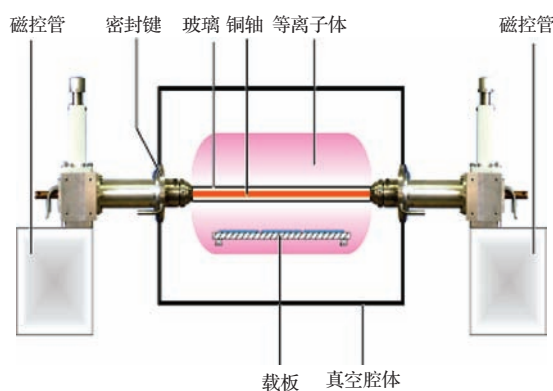


图1 L-MWCVD系统原理简图

表1 实验工艺参数表

样片编号	微波源峰值功率/W	微波源占空比/%	$\text{SiH}_4:(\text{SiH}_4+\text{NH}_3)$ /%	总流量/sccm	温度/ $^{\circ}\text{C}$	沉积压力/Pa	沉积时间/min
1	2500	20	15	4000	300—400	20	1
2	2500	20	10—30	4000	350	20	1
3	2500	20—40	15	4000	350	20	1
4	2200—3000	20	15	4000	350	20	1

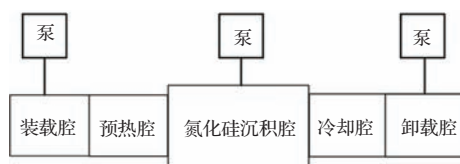


图2 微波沉积设备示意图

3 结果与讨论

3.1 表面与成分分析

为了研究 SiN_x 薄膜的表面状态, 本文对4号样片进行了SEM检测. 由于实验样片单晶硅基底不导电, 所以在做SEM扫描时在 SiN_x 薄膜表面进行了喷金处理. 为了更好地显示出 SiN_x 的表面状态, 本文对 SiN_x 进行了SEM面扫描. 图3给出了4号 SiN_x 薄膜的SEM图, 可以看出, 不同线性微波源功率对 SiN_x 薄膜表面N元素和Si元素原子密度有较大影响, 随着功率的增大, 图3(a), (b), (c)亮

点明显增加而阴影区逐渐减小, 说明N原子密度上升. 而Si元素由于各功率有较大的原子密度, 所以图中表现不明显. 表2给出了1—4号 SiN_x 样片的Si/N原子比例. 从表2中4号样片可以看出, Si/N原子比例随功率的增加而增大, 也就是Si原子的密度增幅大于N原子; 随着功率的增加, Si/N原子密度都上升, SiN_x 薄膜致密性提高, 折射率也有所提升; 不同微波功率条件下制备的 SiN_x 都表现出良好的原子分布, Si/N原子都能均匀地分布于薄膜表面, 具有较好的表面状态. 表2给出了其他样片不同工艺参数条件下Si/N的原子比例, 可以看出, 随着 SiH_4 百分比、微波功率、沉积温度的升高, SiN_x 薄膜中Si/N元素比例有上升趋势; 随着微波占空比的增加, SiN_x 薄膜中Si/N元素比例有下降趋势, 其中反应特气 SiH_4 比例影响薄膜成分最大, 当 SiH_4 比例达到30%时, 薄膜中Si/N比值最大, 为1.55 : 1.

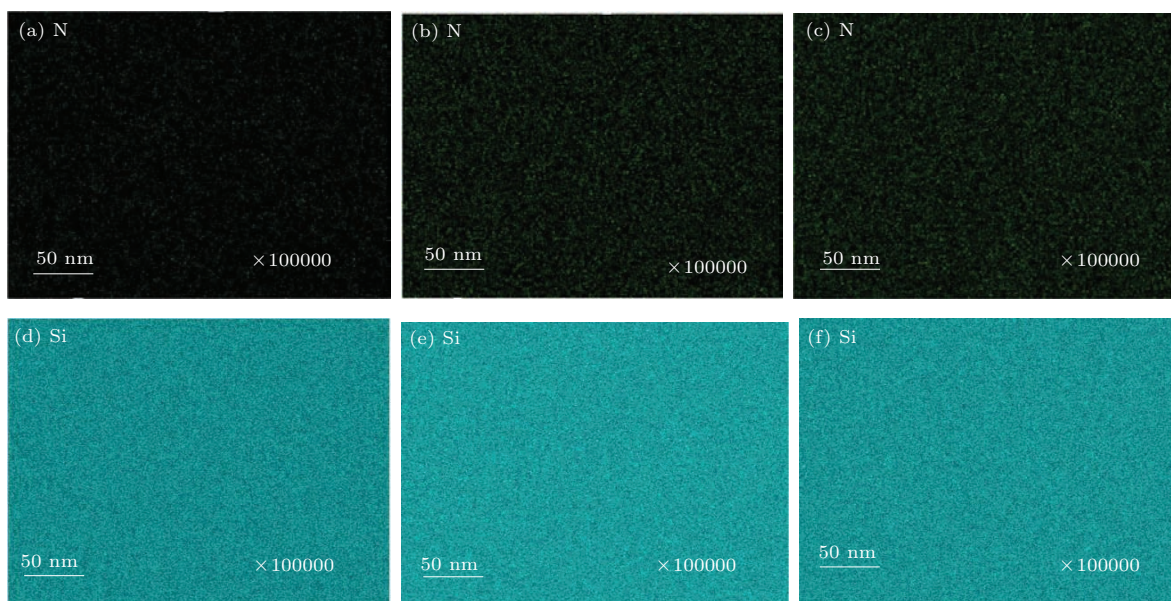


图3 不同微波功率制备的SiN_x薄膜SEM表面形貌 (a), (b), (c)是微波功率2200, 2500, 3000 W时SiN_x薄膜表面N元素分布形貌; (d), (e), (f)是微波功率2200, 2500, 3000 W时SiN_x薄膜表面Si元素分布形貌

表2 不同工艺参数下制备的SiN_x薄膜的Si/N原子比例

样片编号	参数	数值	Si/N元素比例	样片编号	参数	数值	Si/N元素比例
1	温度/°C	300	1.1 : 1	3	占空比/%	20	1.45 : 1
		330	1.13 : 1			25	1.33 : 1
		350	1.17 : 1			30	1.2 : 1
		380	1.15 : 1			35	1.2 : 1
		400	1.23 : 1			40	1.2 : 1
2	SiH ₄ 百分比/%	10	1.1 : 1	4	微波功率/W	2200	1.1 : 1
		15	1.15 : 1			2400	1.18 : 1
		20	1.25 : 1			2600	1.3 : 1
		25	1.39 : 1			2800	1.3 : 1
		30	1.55 : 1			3000	1.3 : 1

3.2 折射率分析

折射率是衡量材料光学性能的重要参数,它直接影响薄膜的光学性能.本文在不同工艺参数下制备了SiN_x薄膜并用SE400椭偏仪测量了折射率变化曲线,图4给出了不同特气比例(a)、不同微波功率(b)、不同微波占空比(c)、不同温度(d)下制备的SiN_x薄膜折射率的变化曲线.

由图4(a)可知,当SiH₄比例为10%时, SiN_x折射率较小,为1.92;随着SiH₄比例的增加, SiN_x折射率开始略有上升;当SiH₄比值超过20%后,折射率速度提高; SiH₄比例达到30%时, SiN_x折射率高达2.33.这是因为当SiH₄比例低时,膜层中Si/N元素比值较低,膜层显富氮状态;随着SiH₄比值

的增大,膜层中Si/N元素比值增大,膜层显富硅状态,富硅薄膜折射率变化比富氮时敏感.富氮时N—N键很可能以氮分子形式离开了薄膜,而富硅时Si—Si键形成,导致薄膜结构迅速发生变化,使薄膜致密性有所上升,故折射率上升.由图4(b)可知,微波占空比同样对SiN_x的折射率有较大的影响,随着占空比值的增大, SiN_x折射率不断降低,当占空比处于20%—40%之间时, SiN_x折射率处于1.95—2.2之间.这是因为反应特气被线性微波离化后在基片表面生长的过程中,当占空比较小时,粒子有较长的时间通过热运动找到膜层中的势垒低点,而不被其他粒子干扰,所以生长的SiN_x薄膜较致密,折射率较高.图4(c), (d)表明,微波功率和沉积温度也影响SiN_x薄膜的折射率,但是影

响幅度没有 SiH_4 比例和微波占空比大. 当微波功率为 2200 W 时, 薄膜折射率是 1.9, 随着微波功率的上升, 折射率也相应地提高, 直到微波达到峰值功率 3000 W 时, SiN_x 薄膜折射率为 2.03; 当温度为 300 °C 时, 薄膜折射率是 1.9, 随着温度的上升,

折射率也随之增大, 直到温度达到 400 °C 时, 折射率达到了 2.0. 由于微波功率的提高和温度的上升都为粒子提供了更多的动能, 粒子有足够能量在基片表面进行热运动, 对膜层的致密性和减少缺陷点都是有利的, 所以 SiN_x 薄膜折射率也有所提高.

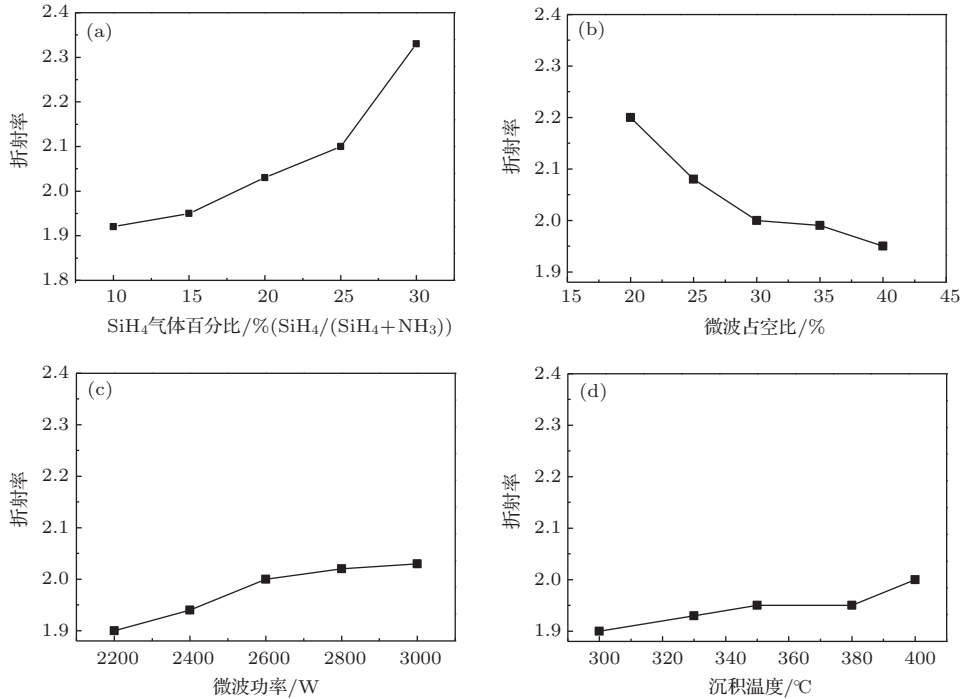


图4 不同工艺参数下制备的 SiN_x 薄膜折射率曲线 (a) SiH_4 百分比对薄膜折射率的影响; (b) 微波占空比对薄膜折射率的影响; (c) 微波功率对薄膜折射率的影响; (d) 沉积温度对薄膜折射率的影响

3.3 沉积速度分析

SiN_x 薄膜作为减反膜应用到各个行业中, 其沉积速度是衡量该薄膜是否可以满足产业产能要求的一项最重要的指标. 本文应用 L-MWCVD 技术, 离化后的沉积粒子浓度达到 10^{11} cm^{-3} 以上, 相对于 RF-CVD 技术在沉积速度方面具有较大的优势. 图 5 为不同工艺参数下制备的 SiN_x 薄膜的沉积速度曲线: 不同温度 (a)、不同微波功率 (b)、不同 SiH_4 特气比例 (c)、不同占空比 (d). 从图 5 (a) 中可以看出, 当沉积温度 300 °C 时, 沉积速度为 $112 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$; 随着温度的升高, 沉积速度有下降趋势, 特别是当温度超过 350 °C 后, 沉积速度明显下降, 温度达到 400 °C 时, 膜层沉积速度最低为 $94 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. 这种现象可以解释为如下原因: 微波离化特气生成的等离子体在基片表面生成 SiN_x 薄膜的过程中, 有沉积和挥发两种作用共存, 并且它们都随温度的升高而剧烈, 当温度不断升高

的过程中, 挥发作用相比沉积作用受温度影响更大, 所以导致了最终样片表面的沉积速度下降了; 随着温度的升高, 等离子体在样片表面热运动加剧, 等离子体有更多机会运动到样片表面势垒低点, 比如缺陷点、空洞处, 进而形成更加致密的薄膜, 表现出膜层的生长速度下降了; 此外随着温度的升高, 已经沉积在样片表面的粒子也有向外挥发的作用, 同样导致了薄膜沉积速度的降低. 这与前文讨论的温度与折射率关系相对应. 从图 5 (b) 中可以看出, 当微波功率为 2200 W 时, 沉积速度为 $100 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$; 随着微波功率的上升, 沉积速度也随之提高, 当微波功率达到 3000 W 时, 沉积速度最大为 $116 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. 这种现象可以解释为微波功率的提高增加了电子密度和带电粒子的密度, 增加了反应气体的离化和分解, 提高了反应气体的活性, 这些作用都促进了沉积速度的提高, 且这种作用是呈线性提升的. 从图 5 (c) 中可以看出, 沉积速度随着 SiH_4 比例的增加而增大, 且 SiH_4

比例是影响沉积速度最敏感的因素. 当SiH₄比例达到30%时, SiN_x沉积速度达到了135 nm·min⁻¹. 这是因为在SiN_x生长过程中, 随着SiH₄比例的增大, 等离子气体中活性Si粒子含量增加, 从而大大促进了薄膜的生长速度. 但SiH₄比例同样影响薄膜的Si/N成分比例, 所以要根据实际薄膜需要调节好SiH₄比例. 从图5(d)中可以看出, 薄膜沉积速度起初随着占空比的增加略有升高, 当占空

比大于25%后, 沉积速度大幅度上升, 直到占空比为40%时, 沉积速度为125 nm·min⁻¹. 因为当占空比较小时, 被微波离化的等离子体在基片有较长的时间通过热运动找到合适的位置, 而占空比较大时等离子相对热运动时间较短, 没有找到势垒低点就被其他粒子干扰了, 所以表现出薄膜生长速度较快, 但薄膜致密性受到了影响, 导致折射率较低.

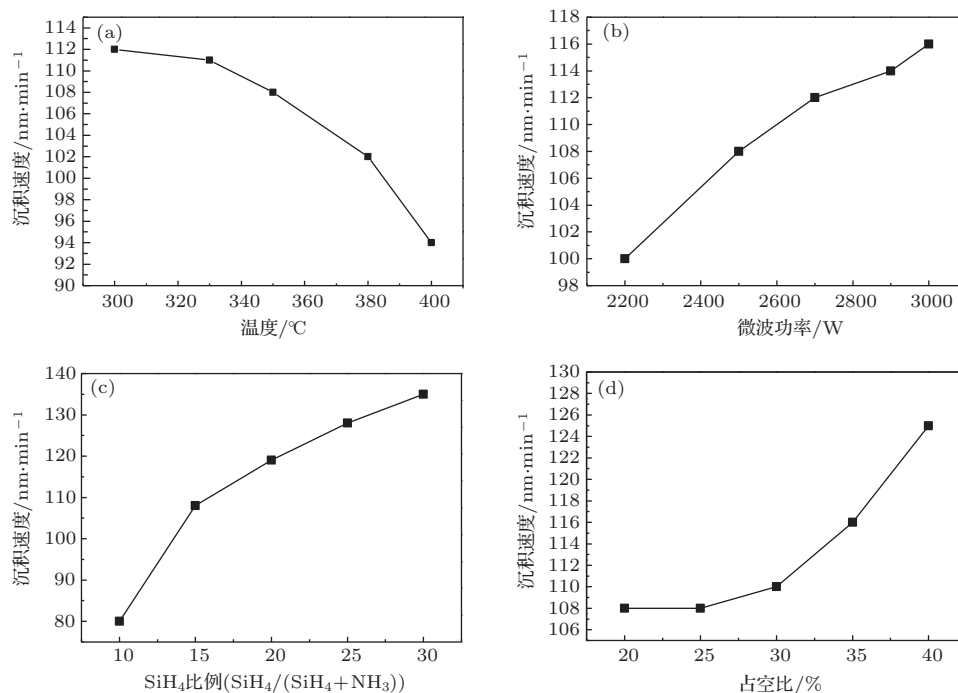


图5 不同工艺参数下制备的SiN_x薄膜沉积速度曲线 (a)SiH₄百分比对薄膜沉积速度的影响; (b)微波占空比对薄膜沉积速度的影响; (c)微波功率对薄膜沉积速度的影响; (d)温度对薄膜沉积速度的影响

4 结 论

本文利用自主研发的L-MWCVD系统在不同工艺条件下制备了SiN_x薄膜, 利用SEM、椭偏仪对样片进行了分析. 结果表明: L-MWCVD技术沉积的SiN_x薄膜表面平整且Si/N原子均匀分布在样片表面; 工艺特气比例对薄膜的成分影响最大, Si/N比值可以通过特气比例调节在(1.1 : 1—1.55 : 1)之间连续可控; 特气比例和微波占空比是影响薄膜折射率最大的因素, 实现了薄膜折射率在1.92—2.33之间连续可调; 特气比例、微波功率、微波占空比、温度都对薄膜的沉积速度都有较大影响, 最大沉积速度为135 nm·min⁻¹, 可以满足能源及显示行业产能的要求.

参考文献

- [1] Akira H, Toshiharu M, Toshikazu N, Shigehira M, Atsushi M, Hironobu U, Naoto M, Hideki M 2008 *Thin Solid Films* **516** 3000
- [2] Swatowska B, Stapinski T 2008 *Vacuum* **82** 942
- [3] Skordas S, Sirinakis G, Yu W, Wu D, Efstathiadis H, Kaloyeros A E 2000 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **109** 606
- [4] Ding W Y, Xu J, Lu W Q, Deng X L, Dong C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4109 (in Chinese) [丁万昱, 徐军, 陆文琪, 邓新绿, 董闯 2009 物理学报 **58** 4109]
- [5] Habermehl S 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4672
- [6] Ding W Y, Xu J, Piao Y, Li Y Q, Gao P, Deng X L, Dong C 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2332
- [7] Yohei O, Keisuke O, Takuya O, Hideki M 2008 *Thin Solid Films* **516** 611
- [8] Kang S M, Yoon S G, Yoon D H 2008 *Thin Solid Films* **516** 1405
- [9] Vargheese K D, Rao G M 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1336

- [10] Xu D, Zhu H, Yang L J, Yang Y J, Zheng Z H, Liu X H, Taniguchis, Shibata 1995 *Acta Metal. Sin.* **31** 164 (in Chinese) [徐东, 朱宏, 杨丽娟, 杨云洁, 郑志宏, 柳襄怀, 谷口滋次, 柴田俊夫 1995 金属学报 **31** 164]
- [11] Chen J F, Wu X Q, Wang D Q, Ding Z F, Ren Z X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1309 (in Chinese) [陈俊芳, 吴先秋, 王德求, 丁振峰, 任兆杏 1999 物理学报 **48** 1309]
- [12] Yota J, Hander J, Saleh A A 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 372
- [13] Ji A L, Ma L B, Liu W, Wang Y Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3818 (in Chinese) [纪爱玲, 马利波, 刘薇, 王永谦 2004 物理学报 **53** 3818]
- [14] Yu W, Li Y C, Ding W G, Zhang J Y, Yang Y B, Fu G S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3661 (in Chinese) [于威, 李亚超, 丁文革, 张江用, 杨彦斌, 傅广生 2008 物理学报 **57** 3661]
- [15] Zaghoul U, Papaioannou G J, Wang H, Bhushan B, Coccetti F, Pons P 2011 *Nanotechnology* **22** 205708
- [16] Keita A S, Naciri A E, Delachat F, Carrada M, Ferblantier G, Slaoui A, Stchakovsky M 2011 *Thin Solid Films* **519** 2870

The microstructure and optical properties of SiN_x deposited by linear microwave chemical vapor deposition*

Zhang Jian^{1)2)†} Ba De-Chun²⁾ Zhao Chong-Ling²⁾ Liu Kun²⁾ Du Guang-Yu²⁾

1) (Institute of Fluid Machinery and Engineering, School of Machinery and Automation, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

2) (SKY Technology Development Co., Ltd. Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110179, China)

(Received 4 May 2014; revised manuscript received 29 October 2014)

Abstract

SiN_x films are synthesized on Si substrates in a home-made linear microwave plasma enhanced chemical vapor deposition system at different microwave powers, duty cycles, substrate temperatures, and ratios of silane (SiH_4) flow to ammonia (NH_3) gas flow. The effects of technological parameters on morphology of film surface, stoichiometric proportion, refractive index and deposition rate of SiN_x film are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and elliptical polarization instrument, and the relationships among stoichiometric proportion, refractive index and deposition rate are investigated. The results from SEM analysis indicate that the surfaces are smooth and the elements are homogeneously distributed in the films obtained under different deposition parameters. The ratio of SiH_4 flow to NH_3 gas flow and the duty cycle are the most critical factors determining the refractive index which can be changed from 1.92 to 2.33. The thickness measurements show that the deposition rate of SiN_x film is affected by microwave power, duty cycle, substrate temperature and flow ratio. The maximum deposition rate achieved in the paper is $135 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Keywords: SiN_x thin film, linear microwave chemical vapor deposition, refractivity, deposition rate

PACS: 78.66.-w, 81.15.DJ

DOI: 10.7498/aps.64.067801

* Doctoral Fund of Ministry of Education of China (Grant No. 20120042110031).

† Corresponding author. E-mail: zhangjian811029@163.com