

文章编号:1002-2082(2011)02-0236-05

离子束反应溅射沉积 SiO₂ 薄膜的光学特性

米高园¹, 朱 昌¹, 戚云娟¹, 达斯坦科², 格拉索夫², 扎瓦斯基²

(1. 西安工业大学, 陕西 西安 710032; 2. 白俄罗斯国立信息与无线电大学, 白俄罗斯 明斯克 220013)

摘 要:主要研究采用离子束反应溅射(RIBS)制备 SiO₂ 薄膜的折射率、消光系数、化学计量比与氧气在氩氧混合工作气体中含量及其沉积速率的关系。研究表明:RIBS 制备的 SiO₂ 薄膜在 0.63 μm 处折射率 $n = 1.48$, 消光系数小于 10^{-5} ; 随着沉积速率的增加, 薄膜的折射率和消光系数随之变大, 当沉积速率超过 0.3 nm/s, 即使是在纯氧环境溅射, 折射率值也不低于 1.5; 通过对红外透射光谱的主吸收峰位置研究得到沉积的 SiO₂ 薄膜为缺氧型, 化学计量比不超过 1.8, 且红外吸收峰位置和 SiO₂ 折射率存在对应关系, 因此在不加热衬底情况下使用 RIBS 制备 SiO₂ 薄膜时, 会限制沉积速率的提高。

关键词:氧化硅; 反应离子束溅射; 光学常数; 沉积速率

中图分类号: TN305.92; O484.4

文献标志码: A

Optical properties of silicon oxide thin films deposited by reactive ion-beam sputtering method

MI Gao-yuan¹, ZHU Chang¹, QI Yun-juan¹,

DOSTANKO A P², GOLOSOV D A², ZAVATSKIY S M²

(1. Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China;

2. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk 220013, Belarus)

Abstract: Silicon oxide thin films deposited by reactive ion-beam sputtering (RIBS) of Si targets in Ar/O₂ producer gas mixture were investigated. The refractive index n , extinction coefficient k , and stoichiometry were dependent on the oxygen concentration in Ar/O₂ producer gas mixture and the deposition rate. Silicon oxide films with refractive index of $n = 1.48$ and extinction coefficient of less than 10^{-5} were deposited with the RIBS method at the wavelength of 0.63 μm. An increase in the deposition rate results in the growth of refractive index and extinction coefficient of the film due to incomplete oxidation of silicon and formation of suboxides. In the case of deposition rate more than 0.3 nm/s, even if sputtering is performed in pure oxygen environment, the minimal value of refractive index is more than 1.5. The analysis of the IR transmission spectrum proves that all the deposited films have oxygen deficiency, and the stoichiometry of silicon oxide does not exceed 1.8 based on the investigation of the position of the main absorption peak. The dependence between IR adsorption peak position and refractive index of silicon oxide is established. Thus, depositing silicon-oxide thin films with RIBS without heating the substrates limits the increase of deposition rate.

Key words: silicon oxide; reactive ion-beam sputtering; optical constant; deposition rate

收稿日期:2010-08-24; 修回日期:2010-10-25

基金项目:陕西省国际合作基金(20086100092)

作者简介:米高园(1985—),女,陕西长安人,硕士研究生,主要从事薄膜技术和等离子方面的研究工作。

E-mail: migaoyuan@163.com

引言

近些年,在大型基板及柔性聚合物基板上沉积单层或多层膜的需求急剧上升。柔性电子元件的发展开辟了平板显示器、太阳能电池、RFID 射频识别标签及传感器的广泛应用^[1]。铝箔或聚合物通常被用作柔性基底的材料,由于这种基底的低耐热性,在薄膜沉积过程中的温度为 80℃~120℃(通常应保持在 70℃~80℃)。SiO₂ 薄膜可以用作柔性衬底上沉积氧化物透明导电膜(TCO)的缓冲层,用于阻隔 TCO 薄膜与基底之间的相互作用,同时还能提高塑性基底与透明导电膜之间的附着力。作为缓冲层的 SiO₂ 薄膜应该具有消光系数低、折射率恒定、电阻高、附着力强、表面平整、有韧性等特点。

反应溅射(RS)方法利用反应气体(氮气、氧气)进行综合离子溅射^[2],由于 RS 可以不加热基底形成薄膜,因此膜层可以镀制在多种不同类型的基底上,包括聚合物基底,另外 RS 制备的薄膜与有机衬底之间的附着性好。RS 中的 RIBS 具有高度可控性,有助于沉积所需光学参数的薄膜及多层膜,因此本文采用 RIBS 沉积 SiO₂ 薄膜。

在这之前,作者曾研究过采用离子束反应溅射和磁控反应溅射法沉积 SiO₂ 薄膜的光学特性^[3-5]。研究证明 RIBS 沉积的 SiO₂ 缓冲层有较好的性质,然而仍未解决如何提高溅射速率来提高 RIBS 法沉积薄膜的效率。

本文的目的是研究沉积率是如何影响 SiO₂ 薄膜光学特性的。通过对各种参数镀制膜层的特性分析选定工业上用 RIBS 法在柔性聚合物基底上沉积 SiO₂ 薄膜的合适参数。

1 试验

RIBS 制备 SiO₂ 薄膜的实验设备图如图 1 所示。实验设备是在 Z-1200 真空单元的基础上构建的。该实验装置真空室配备了一个溅射离子源和一个霍尔的清洗源,其中一个离子源是用于对基底表面的清洗,另一个是用于对靶材的溅射。

基片是双面抛光的单晶硅(100)和 BK7 玻璃。基底放在一个可移动的基片夹上,可以在工作区

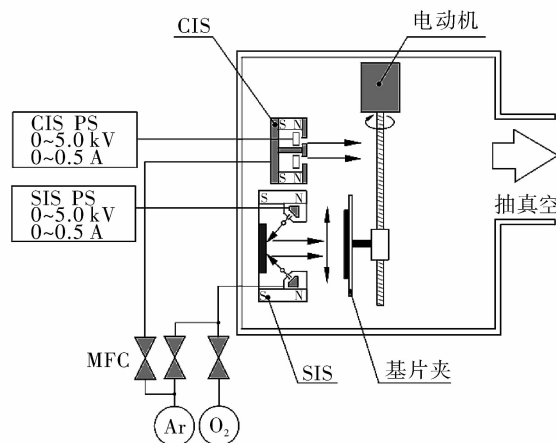


图 1 RIBS 沉积薄膜的实验装置图

Fig. 1 The experimental schematics for RIBS deposition of silicon oxide films

域来回移动。在沉积开始之前先清洗基片表面,将真空室抽真空到 3×10^{-3} Pa,通入氩气使工作压力强达到 2.0×10^{-2} Pa。在所有实验中清洗时间、离子能量和放电电流均为常数,分别为 3 min,500 eV 和 70 mA。

RIBS 沉积 SiO₂ 薄膜,溅射所使用的硅靶直径为 80 mm,厚度为 10 mm,轰击的 Ar⁺/O₂⁺ 能量为 1 000 eV~1 300 eV。实验中 Ar 和 O₂ 的通入量是由 RRG-1 型质量流量计控制的。实验中氧气在工作气体中的含量从 0 到 100%,真空室压强为 0.02 Pa~0.04 Pa,沉积时间均为 10 min,薄膜沉积速率是随着靶基距 19 cm~24 cm 和溅射离子源的放电电流 100 mA~170 mA 改变而改变的,不同的沉积速率下薄膜厚度达到 150 nm~350 nm。

使用 M2000UI 型椭圆偏仪在 75°入射角测量并拟合薄膜在 300 nm~1 600 nm 波长的厚度、折射率和消光系数。利用布鲁克光学公司的 Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪测定了 400 cm⁻¹~1 400 cm⁻¹ 范围的红外吸收光谱。

2 结果与讨论

研究在不同氧含量下 RIBS 沉积 SiO₂ 膜光学常数与沉积速率的关系。图 2 和图 3 分别为 RIBS 沉积的 SiO₂ 薄膜折射率和消光系数的分布曲线。薄膜的沉积工艺如下:SIS 的放电电压为 4.5 kV,放电电流为 150 mA,沉积时间为 10 min。在改变

氧气通入量的同时改变氩气的通入量,以保持恒定的放电电流,同时平均沉积速率为 0.6 nm/s,其中 a-46%,b-63%,c-73%,d-84%,e-91%,f-100%。

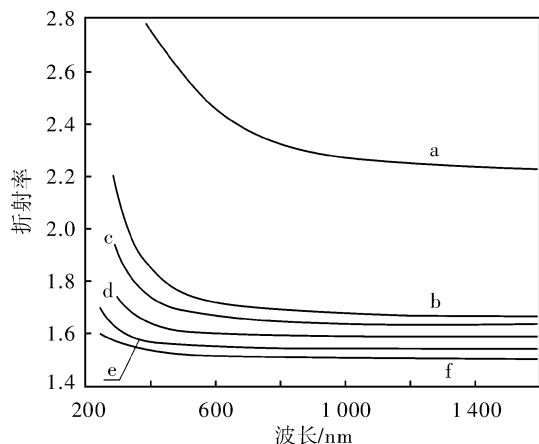


图 2 不同氧含量下 RIBS 沉积的 SiO₂ 薄膜的折射率分布

Fig. 2 Distribution of the refractive index of silicon oxide films deposited by RIBS with different oxygen concentrations

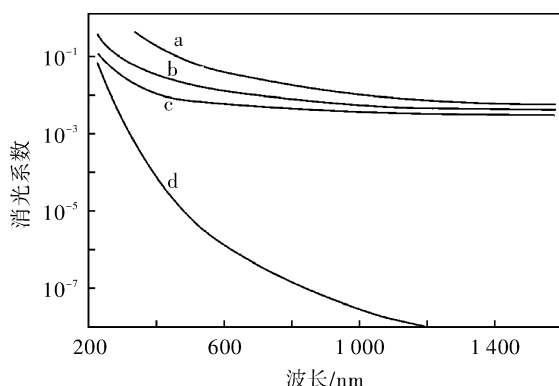


图 3 不同氧含量下 RIBS 沉积 SiO₂ 薄膜消光系数分布

Fig. 3 Distribution of the extinction coefficient of silicon oxide films deposited by RIBS with different oxygen concentrations

图 4 为波长在 0.63 μm 的折射率和消光系数分布, SiO₂ 薄膜的折射率 $n=1.52\sim 1.6$, 消光系数小于 10^{-5} ; 当氧气浓度大于 84% 时, 消光系数低于椭圆仪所能检测的最小阈值 10^{-5} ; 氧气浓度大于混合气体的 80% 时得到光学质量的 SiO₂ 薄膜; 折射率随着氧气所占比例的增加而下降, 但是在沉积速率为 0.6 nm/s 时, RIBS 不能制备出折射率接近熔融石英 ($n\approx 1.46$) 的薄膜。

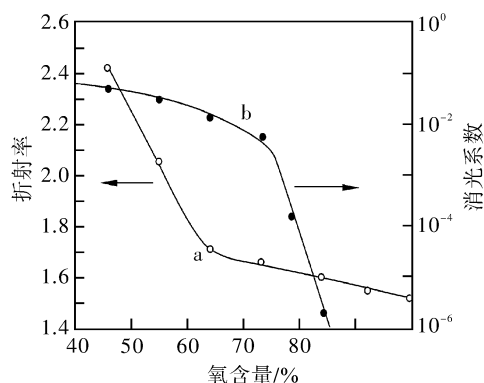


图 4 RIBS 沉积 SiO₂ 薄膜在 0.63 μm 波长的折射率和消光系数

Fig. 4 Refractive index (curve a) and extinction coefficient (curve b) at the wavelength of 0.63 μm

通过测量样品的红外透射光谱确定薄膜的化学配比。图 5 是在不同氧含量下 (沉积速率为 0.6 nm/s) 制备的 SiO₂ 薄膜的红外透射光谱。SiO₂ 薄膜在 $400\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 内有一个特殊的吸收带, 并且 1100 cm^{-1} 处的峰值与伸缩振动变形对应, 450 cm^{-1} 处的峰值与 SiO₂ 摇摆振动变形对应, 同时化学键的缩短可导致峰值往较大波数方向移动, 因此认为 SiO₂ 薄膜吸收峰的移位是由缺氧形成不同结构的硅氧化物和被破坏的化学键造成的^[6-7], 不同结构的氧化物确定了沉积膜的计量数。从图中可以看出: 随着氧气含量的提高, 吸收峰位置从 1020 cm^{-1} 移至 1050 cm^{-1} (制备的薄膜计量数不超过 1.8^[8]), 即使在纯氧条件下依然达不到理论峰值 ($\sim 1085\text{ cm}^{-1}$), 这是石英玻璃的特点。

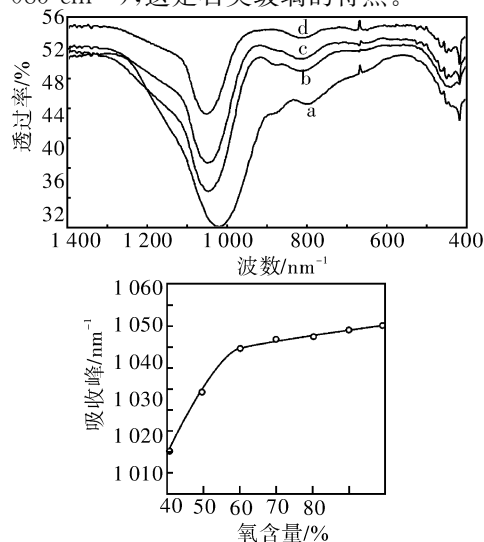


图 5 不同氧气浓度下 RIBS 沉积 SiO₂ 薄膜的 IR 透射光谱

Fig. 5 IR transmission spectrums of silicon oxide thin films deposited by RIBS with different oxygen concentrations

降低沉积速率将会延长硅与氧气的反应时间,使其能更充分反应进而提高 SiO₂ 薄膜的化学计量比。通过改变靶基距和溅射源的放电电流可以改变薄膜的沉积速率:试验中的靶基距为 19 cm~24 cm,放电电流为 100 mA~170 mA。图 6 为不同沉积速率下 SiO₂ 薄膜折射率随氧含量变化的曲线,其中 a-0.11 nm/s, b-0.15 nm/s, c-0.2 nm/s, d-0.3 nm/s, e-0.45 nm/s, f-0.6 nm/s。图 7 是在不同氧含量下波长在 630 nm 处沉积速率和折射率的关系曲线,其中 a-50%, b-100%。由图可以看到随着反应气体减少,沉积速率降低,折射率也随之下降。当沉积速率降至 0.3 nm/s 时,即使是纯氧条件下制备的 SiO₂ 薄膜的折射率仍不低于 1.5。随着沉积速率继续下降至 0.2 nm/s,可以看到氧含量在 50%~100% 时折射率并不受氧气量影响,始终保持在 1.47~1.5,但当氧气在工作气体中含量逐渐降低时,消光系数逐渐增大至 10^{-2} 。

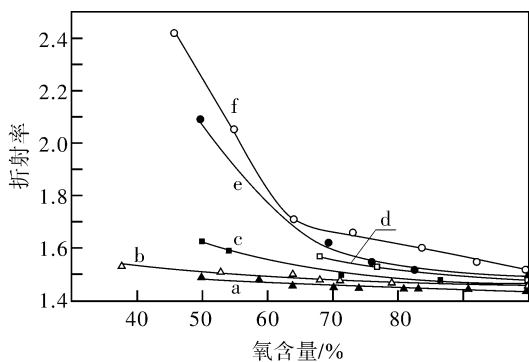


图 6 不同沉积速率下 SiO₂ 薄膜折射率随氧含量变化曲线

Fig. 6 Refractive index of silicon oxide films as a function of the oxygen concentrations at different deposition rates

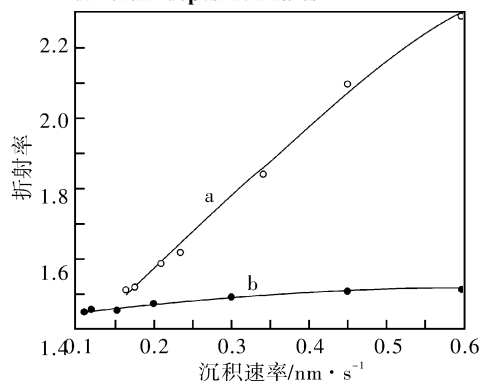


图 7 波长 630 nm 处沉积速率和折射率的关系曲线

Fig. 7 Refractive index on a wavelength 630 nm of silicon oxide films as a function of the deposition rate at different oxygen concentrations

通过分析不同沉积速率下薄膜样品的 FRIT 光谱,能够得到不同沉积速率下的折射率和吸收峰位置对应关系图,如图 8 所示。因此,通过红外吸收峰的位置能够较准确地判断 SiO₂ 膜层的折射率。

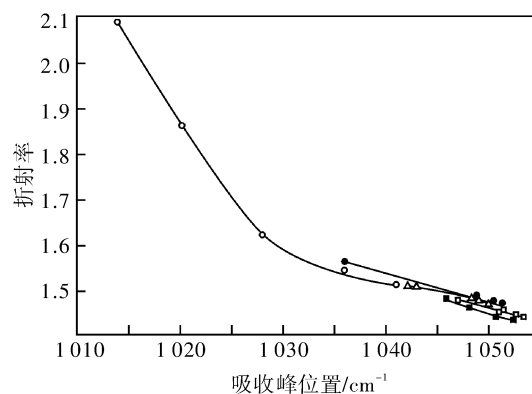


图 8 不同沉积速率下折射率和吸收峰位置关系图

Fig. 8 Relationship between refractive index and the main IR absorption peak position of silicon oxide films deposited at different deposition rates

3 结论

本文主要研究在不加热衬底的情况下,通过 RIBS 沉积的 SiO₂ 薄膜的折射率 n 和吸收系数 k 与氧在氩氧混合气体中的含量以及沉积速率的关系。

RIBS 制备的 SiO₂ 薄膜在 0.63 μm 波长处折射率为 $n=1.47$,消光系数小于 10^{-5} ,当提高沉积速率时,由于硅和氧化物的不完全氧化导致折射率和吸收系数增大。沉积速率超过 0.3 nm/s 时,即使在纯氧环境中沉积薄膜,折射率也不会低于 1.5,通过降低沉积速率和增加氧气在工作气体中的含量可以降低折射率。

通过对红外透射光谱主要吸收峰的位置分析,表明所沉积薄膜均存在氧气不足的现象,即硅氧化物的化学计量比不超过 1.8。同时说明了红外吸收峰的位置与 SiO₂ 薄膜折射率之间存在对应关系。

参考文献:

- [1] NPD Group Company. Flexible display (report)[R]. [S. l.]: DisplaySearch, an NPD Group Company, 2006: 359.
- [2] VARASI M, MISIANO C, LASAPONARA L. Deposition of optical thin films by ion-beam sputtering[J]. Thin Solid Films, 1984, 117(3): 163-172.
- [3] GOLOSOV D A, ZAVATSKIY S M, DOSTANKO

- A P, et al. Optical properties of a silicon oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering method[C]. [S. l.]: VI International Conference Plasma Physics and Plasma Technology, 2009(2): 535-538.
- [4] GOLOSOV D A, ZAVATSKIY S M, DOSTANKO A P. Properties of silicon oxide films deposited by methods of ion-beam and reactive ion-beam sputtering [C]. [S. l.]: IV International Conference Modern Methods and Technologies Material Formation and Processing, 2009(1): 81-86.
- [5] 朱昌, 米高园, 达斯坦科, 等. 比较 2 种溅射方法镀制的氧化硅薄膜[J]. 应用光学, 2010, 31(5): 855-859.
- ZHU Chang, MI Gao-yuan, DOSTANKO A P, et al. Comparison of reactive magnetron and reactive ion-beam sputtering methods for deposition of silicon oxide thin films[J]. Journal of Applied Optics, 2010, 31(5): 855-859. (in Chinese with an English abstract)
- [6] GIUSTINO F, PASQUARELLO A. Infrared spectra at surfaces and interfaces from first principles: evolution of the spectra across the Si(100)-SiO₂ interface[J]. Physical Review Letters, 2005, 95(18): 7402-7403.
- [7] TOMOZEIU N, VAN HAPERT J J, VAN FAASSEN E E, et al. Structural properties of a-SiO_x layers deposited by reactive sputtering technique[J]. Optoelectronics and Advanced Materials, 2002, 4(3): 513-521.
- [8] TOMOZEIU N. SiO_x thin films deposited by r. f. magnetron reactive sputtering: structural properties designed by deposition conditions[J]. Optoelectronics and Advanced Materials, 2006, 8(2): 769-775.