

# 射频等离子体增强化学气相沉积 SiN<sub>x</sub> 薄膜的研究\*

潘永强

(西安工业大学 光电工程学院, 西安 710032)

**摘 要:**采用射频等离子体增强化学气相沉积技术,以 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 作为反应气体,在 P 型硅基片上进行 SiN<sub>x</sub> 薄膜的沉积. 使用椭偏仪对薄膜厚度和光学常量进行了测量,用傅里叶变换红外光谱仪对 SiN<sub>x</sub> 薄膜的化学键合结构进行了分析. 研究了基片温度、射频功率以及 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率等实验工艺参量对薄膜沉积速率和光学常量的影响. 结果表明,射频等离子体增强化学气相沉积技术沉积的 SiN<sub>x</sub> 薄膜是低含氢量的 SiN<sub>x</sub> 薄膜,折射率在 1.65~2.15 之间,消光系数  $k$  在 0.2~0.007 之间,当 SiN<sub>x</sub> 薄膜为富氮时  $k \leq 0.01$ ,最高沉积速率高达 6.0 nm/min, N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 气体流量比率等于 10 是富硅和富氮 SiN<sub>x</sub> 薄膜的分界点.

**关键词:**氮化硅薄膜;射频等离子体增强化学气相沉积;光学常量

**中图分类号:** O484.4+1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-4213(2007)06-1097-5

## 0 引言

氮化硅薄膜因其具优良的光电性能、高度的热稳定性和化学惰性以及良好的绝缘性和较高的硬度等特点,在微电子和光电子学领域得到广泛的应用<sup>[1]</sup>. 利用氮化硅薄膜作为掩膜、绝缘层以及钝化层等已取得较好的效果. 在多晶硅太阳能电池中,由于氮化硅极好的光学特性和化学性能使其用来作为太阳电池的减反射膜;并且由于其良好的表面钝化和体内钝化作用还可以进一步提高太阳电池的短路电流. 因此,近年来采用氮化硅薄膜作为太阳电池的减反射膜已经成为光伏界研究的热点<sup>[2-4]</sup>.

氮化硅薄膜的制备方法较多,包括直接氮化法、反应蒸发法、反应溅射法以及 CVD 和 PECVD 等. 在工业以及实验中较多的使用等离子体化学气相沉积(PECVD)的方法来制备氮化硅薄膜,主要是由于该方法具有沉积温度低、沉积速率较大等特点<sup>[5-6]</sup>. 但通常采用此技术沉积氮化硅薄膜时,往往使用性质较活泼的 NH<sub>3</sub> 作为 N 源反应气体,以 SiH<sub>4</sub> 作为 Si 的源反应气体, NH<sub>3</sub> 虽然易于与 SiH<sub>4</sub> 反应生成 SiN<sub>x</sub> 薄膜,但由于 NH<sub>3</sub> 在较低的温度下生成的 SiN<sub>x</sub> 薄膜的含氢量较高,这将使薄膜的电学性质显著下降.

本文采用射频等离子体增强化学气相沉积技术,利用 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 作为反应气体来制备低含氢量的 SiN<sub>x</sub> 薄膜. 研究了基片温度、射频功率以及 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率等实验工艺参量对薄膜沉

积速率和光学常量的影响. 用傅里叶变换红外光谱仪对 SiN<sub>x</sub> 薄膜的化学键合结构进行了分析.

## 1 实验设备及方法

实验装置原理如图 1. 所有实验是在  $\Phi 420 \times 480$  mm 的真空室中进行的,射频电极 1 是一根长 90 mm,内径为 60 mm 的空心电极;基片架是一个直径为 160 mm 悬空的平板加热器,基片到电极 1 的距离为 2.5 mm. 射频离子源的工作频率均为 13.56 MHz.

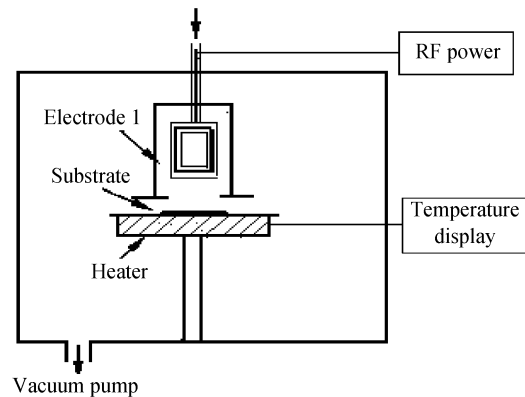


图 1 射频等离子体增强沉积系统实验装置原理  
Fig. 1 Schematic diagram of the lab-made RF-PECVD

实验中所用到的基片是 30×30 mm 厚度为 1 mm 的 p 型(110)抛光单晶硅片,实验前使用无水乙醇和丙酮进行超声波清洗 10 min 以除去表面油污,再用稀释后为 5% 的氢氟酸(HF)漂洗 5 min 以去除表面氧化物,最后再用去离子水清洗后烘干.

首先将高纯的氩气(Ar)通入真空室,在 10 Pa 的压强下利用 Ar<sup>+</sup> 离子体对基片清洗 10 min 左右. 待温度加到所需的温度时,将氮气(N<sub>2</sub>)和用 80% 的氩气稀释的硅烷(SiH<sub>4</sub>)气体以一定的流量比率通

\* 悉尼大学自然科学基金和 USSS 公司资助  
Tel: 029-83208209 Email: pyq-867@163.com  
收稿日期: 2006-04-02

入真空反应室进行 SiN<sub>x</sub> 薄膜的沉积。薄膜的厚度和光学常量用 M2000V 变角度椭偏仪测量,红外光谱曲线用 Shimadzu 公司 IR-470 傅里叶变换红外光谱仪来测量。

## 2 工艺参量对 SiN<sub>x</sub> 薄膜性能的影响

### 2.1 基片温度对 SiN<sub>x</sub> 薄膜沉积速率和光学常量的影响

PECVD 技术沉积介质薄膜通常分为基片加热和不加热两种方式,不给基片加热来沉积介质薄膜,对薄膜厚度的可控性比较差,这主要是由于基片在等离子体系统会被加热从而使沉积速率发生变化;另一种方式是给基片加热,使基片具有一定的温度,从而使沉积速率比较稳定,易于薄膜厚度的控制。

图 2 是在射频放电功率为 50 W,总气体流量为 25 sccm, N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 气体的流量比率为 30 的工艺条件下,所沉积的 SiN<sub>x</sub> 薄膜的折射率和沉积速率随基片温度之间的变化关系。从图中可以看出,薄膜的沉积速率随着基片温度的升高开始有缓慢增加,当基片温度继续升高时薄膜的沉积速率呈下降趋势,当温度在 100℃ 左右时沉积速率高达 6 nm/min; SiN<sub>x</sub> 薄膜的折射率(λ=630 nm) 随基片温度的升高而缓慢增加,在基片温度超过 200℃ 以后随着温度的升高有所下降。这主要是由于当基片温度达到一定值时,反应所产生 SiN<sub>x</sub> 薄膜之前硅烷中少量硅分解出来使形成的 SiN<sub>x</sub> 是富氮的 SiN<sub>x</sub> 薄膜,而且实验结果表明,在基片温度低于 300℃ 条件下,基片温度对 SiN<sub>x</sub> 薄膜的消光系数影响较小。这与文献[7-8]的结果一致。

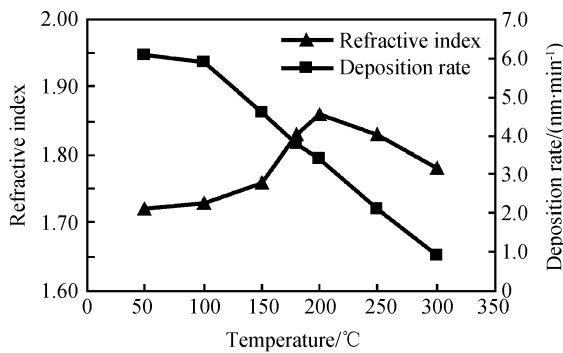


图 2 基片温度对 SiN<sub>x</sub> 薄膜折射率和沉积速率的影响  
Fig. 2 Refractive index and deposition rate of SiN<sub>x</sub> thin films vs substrate temperature

### 2.2 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 气体流量比率对薄膜沉积速率和光学常量的影响

图 3 是在基片温度为 150℃,射频放电功率为 50 W,总气体流量为 25 sccm 工艺条件下沉积的 SiN<sub>x</sub> 薄膜的折射率和消光系数与 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气

体流量比率之间的关系。从图中可以看出,当 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率为 5 时,所沉积薄膜的折射率接近 2.05,与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的折射率一致<sup>[9]</sup>,消光系数 k 为 0.2 左右。随着 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率增加到 10 时,所沉积的氮化硅薄膜的折射率和消光系数迅速下降,表明此时所沉积的氮化硅薄膜为富氮特性的 SiN<sub>x</sub> 薄膜<sup>[8]</sup>;当 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率大于 10 后,随着 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率的继续增加,所沉积的氮化硅薄膜的折射率和消光系数的变化都较小,其中消光系数 k ≤ 0.01。由此可见,氮化硅薄膜的富硅和富氮的分界处在 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率为 10 附近,过了这个转折点氮已基本饱和,继续增大 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率,此时已处于富氮区域,折射率和消光系数的变化较小。

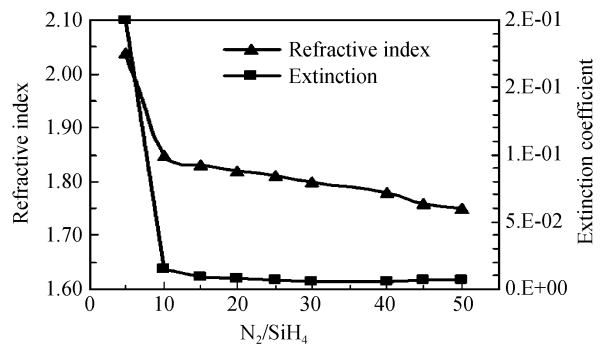


图 3 氮气和硅烷的流量比率对 SiN<sub>x</sub> 薄膜光学常量的影响  
Fig. 3 Optical constants of SiN<sub>x</sub> thin films vs gas flow ratio of N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>

图 4 是在相同的工艺条件下, SiN<sub>x</sub> 薄膜的沉积速率与 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率之间的关系。从图中可以看出,氮化硅薄膜的沉积速率随着 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率的增加而下降,最高沉积速率为 6.0 nm/min,当 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率为 50 时,薄膜的沉积速率仅为 0.8 nm/min。

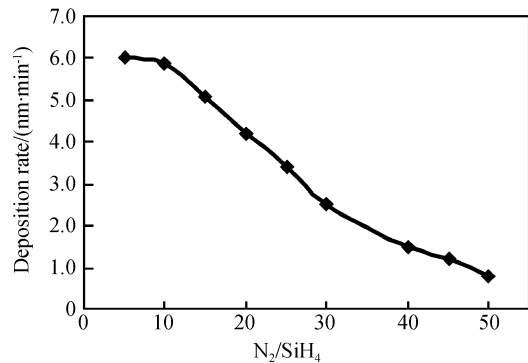


图 4 氮气和硅烷的比率对 SiN<sub>x</sub> 薄膜沉积速率的影响  
Fig. 4 Deposition rate of SiN<sub>x</sub> thin films as a function of gas flow ratio of N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>

### 2.3 射频功率对薄膜沉积速率和光学常量的影响

对于射频等离子体技术而言,一个可控的主要

参量是射频等离子体源的放电功率,也是影响沉积薄膜特性的一个主要工艺参量.图5是在基片温度为 200℃,工作压强为 25 Pa, N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率为 20 的工艺条件下,所沉积的 SiN<sub>x</sub> 薄膜的光学常量与射频放电功率之间的关系.从图中可以看出,随着射频放电功率的增加,所沉积的 SiN<sub>x</sub> 薄膜的折射率逐渐增加,当射频放电功率大于 70 W 后,薄膜的折射率变化较小; SiN<sub>x</sub> 薄膜的消光系数随着射频放电功率的增加先降低后增加.这说明随着射频放电功率的增加薄膜的消光系数并不是一直下降,而是在射频放电功率为 50 W 左右有一个最小值 0.007.

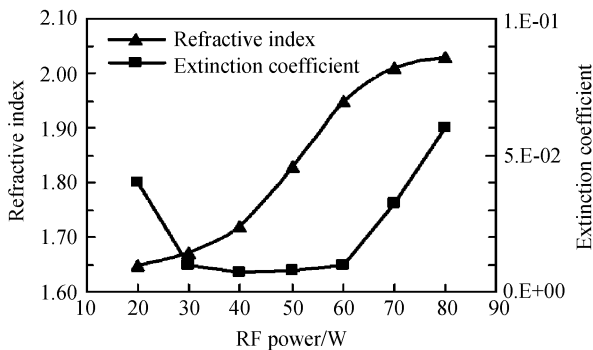


图5 射频功率对 SiN<sub>x</sub> 薄膜光学常量的影响

Fig. 5 Optical constants of SiN<sub>x</sub> thin films vs applied RF power

图6是在与上述相同的工艺条件下沉积的 SiN<sub>x</sub> 薄膜沉积速率与射频放电功率之间的关系.从图中可以看出,随着射频放电功率的增加 SiN<sub>x</sub> 薄膜的沉积速率先增加,随后逐渐趋于平稳.这主要是由于射频放电功率的增加导致了更多的 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 气体的电离分解,从而增加了反应形成 SiN<sub>x</sub> 薄膜的离子浓度,使得沉积速率上升;而当射频放电功率升高到一定程度时分解离化的反应离子浓度趋于饱和的缘故.

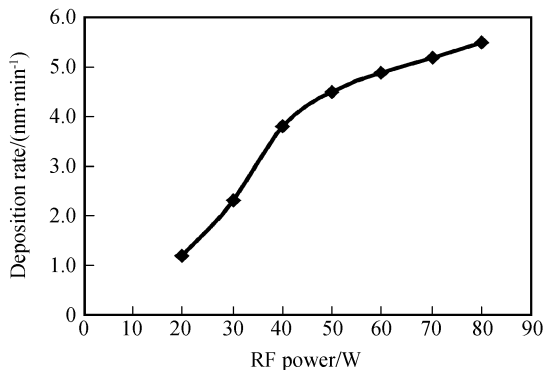


图6 射频功率对 SiN<sub>x</sub> 薄膜沉积速率的影响

Fig. 6 Deposition rate of SiN<sub>x</sub> thin films vs the applied RF power

## 2.4 SiN<sub>x</sub> 薄膜的光谱特性

为了进一步分析工艺参量对薄膜特性影响的内在原因,用 FTIR 光谱对生长在 Si 基片上的 SiN<sub>x</sub> 薄膜化学键合结构进行了研究分析.图7是在基片温度为 200℃,工作压强为 25 Pa,射频放电功率为 50 W, N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率分别为 5、10 和 50 的工艺条件下,所沉积的 SiN<sub>x</sub> 薄膜在 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 范围内的透射光谱曲线.从图中可以看出,当 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率大于 10 时, SiN<sub>x</sub> 薄膜中的 Si-N 键的振动吸收峰在 875~880 cm<sup>-1</sup> 之间,当 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率为 5 时, Si-N 键的振动吸收移至 840 cm<sup>-1</sup> 附近.而且,当 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率大于 10 后, SiN<sub>x</sub> 薄膜中的 Si-H 键的伸缩振动峰(2 170 cm<sup>-1</sup>)逐渐减弱, N-H 键的伸缩振动峰(3 330 cm<sup>-1</sup>)有所增强.从各吸收峰的深度和宽度可以看出,所沉积的薄膜主要表现为 Si-N 键合结构,随着 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量比率的增加, Si-H 键合结构明显减小.这一结果与图 3 种分析的结果是一致的,即当 N<sub>2</sub> 和 SiH<sub>4</sub> 的气体流量

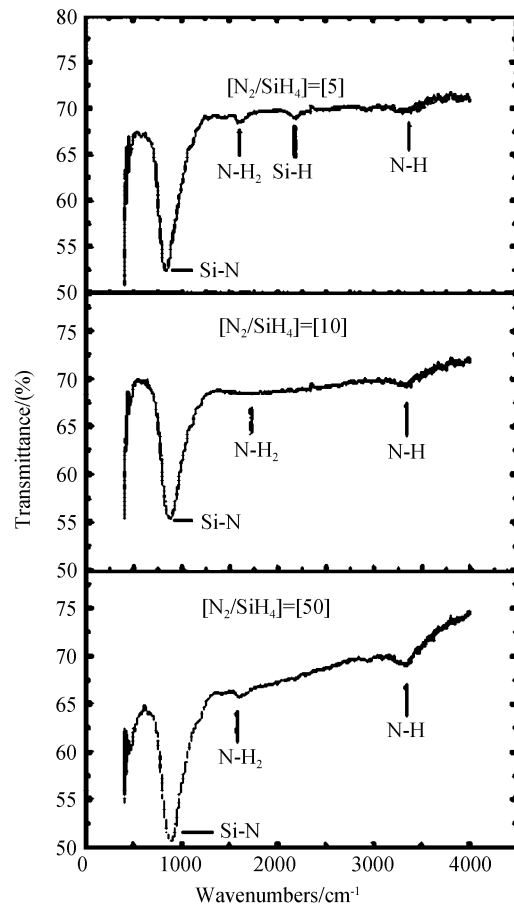


图7 不同的氮气和硅烷气体流量比条件下, SiN<sub>x</sub> 薄膜的红外透射光谱曲线

Fig. 7 FTIR transmission spectra of SiN<sub>x</sub> films deposited

比率小于 10 时,生成的薄膜主要是富硅的  $\text{SiN}_x$  薄膜,大于 10 时主要生成的是富氮的  $\text{SiN}_x$  薄膜. 而且在  $\text{N}_2$  和  $\text{SiH}_4$  的气体流量比率小于 10 时,形成的  $\text{SiN}_x$  薄膜的含氢量较低,是一种低含氢量的  $\text{SiN}_x$  薄膜.

### 3 结论

通过对 RF-PECVD 技术沉积  $\text{SiN}_x$  薄膜的工艺研究发现,采用 RF-PECVD 技术在硅基片上沉积  $\text{SiN}_x$  薄膜,不仅具有设备简单、操作方便的特点;还具有沉积速率高,最高沉积速率高达 6 nm/min,沉积的  $\text{SiN}_x$  薄膜的折射率在 1.65~2.15 之间,消光系数在 0.2~0.007 之间,当薄膜富氮时消光系数  $k \leq 0.01$ ,最小值为 0.007;而且通过对薄膜红外光谱的分析表明,当  $\text{N}_2$  和  $\text{SiH}_4$  的气体流量比率大于 10 后,所沉积的  $\text{SiN}_x$  薄膜是一种富氮的低含氢量的  $\text{SiN}_x$  薄膜,即采用 RF-PECVD 技术通过适当控制  $\text{N}_2$  和  $\text{SiH}_4$  的气体流量比率以及温度和射频放电功率等工艺参量可以使  $\text{SiN}_x$  薄膜中 H 掺杂的降低,制备出符合要求的低含氢量的  $\text{SiN}_x$  薄膜.

#### 参考文献

- [1] ZHU Yong, SHEN Wei-dong, YE Hui, *et al.* Silicon nitride thin films deposited by RF magnetron sputtering [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(1): 154-157.  
朱勇,沈伟东,叶辉,等.磁控反应溅射  $\text{SiN}_x$  薄膜的研究[J].光子学报,2005, **34**(1):154-157.
- [2] NAGEL H, SCHMIDT J, ABERLE A G, *et al.* Exceptionally high bulk minority-carrier lifetime in block-cast multicrystalline silicon[C]. Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Stephens, Bedford, 1997:762-765.
- [3] ABERLE A G. Overview on  $\text{SiN}$  surface passivation of crystalline silicon solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001, **65**(1):239-248.
- [4] QIU Chun-wen, CHEN Xiong-wen, SHI Wang-zhou, *et al.* Silicon nitride thin films prepared by magnetron reaction sputtering [J]. *Journal of Shantou University (Natural Science Edition)*, 2003, **18**(2):35-38.  
邱春文,陈雄文,石旺舟,等.磁控反应溅射法低温制备氮化硅薄膜[J].汕头大学学报(自然科学版),2003, **18**(2):35-38.
- [5] YU Wei, LIU Li-hui, HOU Hai-hong, *et al.* Silicon nitride films prepared by helicon wave plasam-enhanced chemical vapour deposition[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, **52**(3):687-691.  
于威,刘丽辉,侯海虹,等.螺旋波等离子体增强化学气相沉积氮化硅薄膜[J].物理学报,2003, **52**(3):687-691.
- [6] WANG Feng. Study of micro-component of  $\text{SiO}_x\text{N}_x$  films deposited by PECVD at low temperature[J]. *Semiconductor Technology*, 1997, **22**(1):31-33.  
王锋. PECVD 法低温制备  $\text{SiO}_x\text{N}_x$  薄膜微观组分的分析研究[J].半导体技术,1997, **22**(1):31-33.
- [7] SOPORI B, DENG X, BERNNER J P, *et al.* Hydrogen in silicon: A discussion of diffusion and passivation mechanisms [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1996, **41**(1-4): 159-169.
- [8] ROHATGI A, YELUNDUR V, JEONG J, *et al.* Fundamental understanding and implementation of al-enhanced PECVD  $\text{SiN}_x$  hydrogenation in silicon ribbons [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2002, **74**(1-4):117-126.
- [9] RAY S K, DAS K, MAITI C K, *et al.* Effect of reactive-ion bombardment on the properties of silicon nitride and oxynitride films deposited by ion-beam sputtering [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, **75**(12):8145-8152.

## Properties of Silicon Nitride Films Deposited by Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition

PAN Yong-qiang

(School of Photoelectric Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

Received date: 2006-04-02

**Abstract:** Silicon nitride (SiN<sub>x</sub>) thin films were deposited on P type silicon wafer by Radio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (RF-PECVD) by using silane (SiH<sub>4</sub>) and nitrogen (N<sub>2</sub>) as reactive gas. The thickness, optical constants and the chemical bond structure of silicon nitride thin films were measured by using ellipsometer and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy respectively. The influence of experimental parameters such as substrate temperature, flow ratio of nitrogen to silicon and RF power on optical constants and deposition rate of SiN<sub>x</sub> thin films were investigated. Results show that SiN<sub>x</sub> films deposited by RF PECVD are characterized with low hydrogen content, refractive index between 1.65 and 2.15, extinction coefficient between 0.2 and 0.007 and it is less than 0.01 when SiN<sub>x</sub> thin films is rich nitrogen. Deposition rate high up to 60 nm/min, when the ratio of N<sub>2</sub> to SiH<sub>4</sub> is 10, the composition of the deposition SiN<sub>x</sub> films changes from silicon rich to nitrogen rich.

**Key words:** Silicon nitride (SiN<sub>x</sub>) thin films; Radio frequency Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (RF-PECVD); Optical constants



**PAN Yong-qiang** received his B. S. in Instrument Dept. of Xi'an Institute of Technology in 1998, obtained his M. S. in School of Photoelectric Engineering of Xi'an Institute of Technology in 2004. Now he is working in Shaanxi Province Thin Film Technology and Optical Test Open Key Laboratory, Xi'an Institute of Technology and pursuing Ph. D in School of Science, Xidian University. From 2005 to today, he is a visiting scholar in School of physics, the University of Sydney, Australia. His research presently focuses on plasma and thin films.