

文章编号:1002-2082(2010)05-0855-05

## 比较2种溅射方法镀制的氧化硅薄膜

朱昌<sup>1</sup>, 米高园<sup>1</sup>, 达斯坦科<sup>2</sup>, 格拉索夫<sup>2</sup>, 扎瓦斯基<sup>2</sup>

(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 明斯科 220013)

**摘要:** 比较了磁控反应溅射(RMS)法与离子束反应溅射(RIBS)法沉积得到的氧化硅薄膜的光学特性,并确定了其对折射率 $n$ 、消光系数 $k$ 、沉积速率和混合工作气体Ar/O<sub>2</sub>中氧含量的依赖性关系。工作气体中O<sub>2</sub>含量大于15%时通过RMS法沉积的氧化硅薄膜在0.63 μm波长折射率约为1.52~1.55,消光系数低于10<sup>-5</sup>。当O<sub>2</sub>含量在80%以上时RIBS方法沉积氧化硅薄膜的折射率 $n=1.52\sim 1.6$ ,消光系数低于10<sup>-5</sup>。用RMS沉积SiO<sub>2</sub>薄膜,当氧气量超过15%时发生反应模式,此时沉积速率下降近5倍。而用RIBS时,沉积速率并不依赖氧气在混合工作气体中的含量。

**关键词:** 磁控反应溅射; 离子束反应溅射; 折射率; 消光系数

中图分类号: TN305.92; O484.4

文献标志码: A

## Comparison of reactive magnetron and reactive ion-beam sputtering for deposition of silicon oxide thin film

ZHU Chang<sup>1</sup>, MI Gao-yuan<sup>1</sup>, DOSTANKO A P<sup>2</sup>, GOLOSOV D A<sup>2</sup>, ZAVATSKIY S M<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** The optical characteristics of silicon oxide thin films deposited by the reactive magnetron (RMS) method were compared to those deposited by the reactive ion-beam sputtering (RIBS) method. Dependence of refractive index  $n$ , extinction coefficient  $k$  and deposition rate on oxygen concentration in Ar/O<sub>2</sub> working gas mixture were determined. Silicon oxide films with the refractive index of 1.52~1.55 and extinction coefficient less 10<sup>-5</sup> at the wavelength of 0.63 μm were deposited by RMS method with O<sub>2</sub> content greater than 15% of working gas mixture. Silicon oxide films with refractive index of 1.52~1.6 and extinction coefficient less 10<sup>-5</sup> were deposited by RIBS method with O<sub>2</sub> content more than 80% of working gas mixture. In the case of RMS method, the SiO<sub>2</sub> film deposition rate decreases almost 5 times when the process is switched to the reactive mode (more than 15% O<sub>2</sub>). On the contrary, in the case of RIBS, the deposition rate does not depend on the O<sub>2</sub> concentration in the working gas mixture.

**Key words:** reactive magnetron sputtering; reactive ion-beam sputtering; refractive index; extinction coefficient

### 引言

氧化硅薄膜是一种消光系数小折射率低的薄膜,通常用于生产多层光学透镜<sup>[1]</sup>。传统的高品质硅薄膜是由电子束蒸发(EBE)或离子辅助电子束

蒸发(IAEBE)方法在高基片温度(最高可达300℃)的玻璃基板上沉积的<sup>[2-3]</sup>。但是近些年,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

收稿日期:2010-03-03; 修回日期:2010-04-09

作者简介:朱昌(1945—),男,河北保定人,教授,主要从事薄膜技术和等离子物理方面的研究工作。

论文联系人:米高园 E-mail:migaoyuan@163.com

示器、太阳能电池、RFID 射频识别标签、传感器的应用。铝箔或聚合物被用作柔性基片的材料。由于基板的低耐热性,在薄膜沉积过程中温度不得超过 80℃~120℃。所以不能使用 EBE 或 IAEBE。由于 SiO<sub>2</sub> 膜具有低消光系数,可连续加工,具有合适的折射率,高电阻,易黏附于基片,可形成平整的表面并具有韧性。传统的 EBE 方法达不到上述要求。因此,现代薄膜形成方法要求能够灵活控制沉积膜的化学特性并具有高生产率和重复性,而且还要求对基片能量影响较小并易于推广。

离子束溅射(RS)方法<sup>[4]</sup>指出制备单层薄膜可直接利用反应气体(氮气和氧气)进行离子束反应溅射。利用 RS 技术制备薄膜优势在于,可不进行基板加热,不需要沉积多层光学薄膜具有改进的黏附特性。由于不需要基板加热,可将薄膜沉积到不同类型的基板,包括聚合物基板。离子溅射加工良好的可控性有助于获得具有高精度光学参数的薄膜,这在多层光学薄膜沉积中是相当重要的。

目前磁控反应溅射和离子束反应溅射方法各有优缺点,本论文的目的是比较 RMS 和 RIBS 法沉积的氧化硅薄膜的光学特性,阐述每个方法的优缺点,从工业应用角度选择沉积 SiO<sub>2</sub> 光学薄膜的方法。

### 1 试验

图 1 为磁控反应溅射和离子束反应溅射沉积氧化硅薄膜的实验装置图。实验装置是在 ZZX-1100 真空机组的基础上构建的。此真空室配备了一个靶材 Φ100 mm 的磁控溅射系统(MSS)、一个离子源(SIS)和一个霍尔辅助离子源。其中一个离子源用于清洗基底表面,另一个用于溅射靶材。基片使用的是单晶硅 Si(100)、光学玻璃 BK7 和石英。

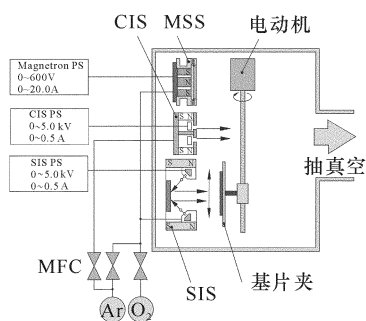


图 1 RMS 和 RIBS 沉积薄膜的实验装置图

Fig. 1 Schematics of the experimental facility for deposition of silicon oxide films by the RMS and RIBS methods

基片放置在一个可移动的基片夹上,在工作区域中可以上下移动。磁控溅射的靶基距为 18 cm,离子束溅射的源靶基距为 20 cm。

为了增强薄膜的附着力,在沉积薄膜之前先使用离子源清洗基底。将本底真空抽到  $3 \times 10^{-3}$  Pa。通入氩气使工作压强达到  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa。在离子能量 500 eV、放电电流 70 mA 的条件下清洗 3 min。

用磁控溅射沉积氧化硅薄膜,是在具有不同氧气含量的氩气环境中进行的,磁控溅射系统对 Φ100 cm×6 cm 的单晶硅靶溅射,溅射出的硅原子或原子团和氧气反应生成氧化硅沉积在基片上。在本实验过程中,氧含量从 0 上升到 50%,真空室压强为 0.06 Pa~0.07 Pa。用质量流量控制器 RRG-1 来控制气体流量。在恒流模式下薄膜沉积 15 min,薄膜厚度约为 150 nm~500 nm。

离子束沉积氧化硅薄膜时,SIS 产生能量为 1 300 eV 的氩离子/氧离子对 Φ80 cm×10 cm 单晶硅靶进行溅射。所有实验中的放电电流控制为 150 mA(靶面电流 110 mA~150 mA)。由质量流量控制器 RRG-1 控制溅射离子源中 Ar/O<sub>2</sub> 工作气体的流量。在实验中的氧气含量从 0 到 100%,真空室压强为 0.02 Pa~0.04 Pa,沉积时间为 10 min,薄膜沉积厚度达 200 nm~300 nm。

### 2 结果和讨论

#### 2.1 磁控反应溅射 SiO<sub>2</sub> 薄膜光学特性

研究了磁控反应溅射法沉积的氧化硅薄膜的性能,建立了其光学特性(*n*,*k*)和沉积速率对混合工作气体 Ar/O<sub>2</sub> 中氧含量的依赖性关系。图 2 和图 3 是用 RMS 方法沉积的氧化硅薄膜的折射率和消

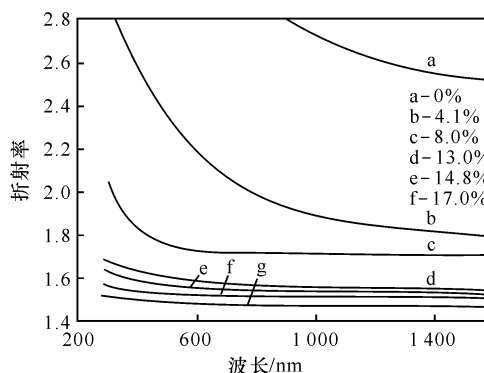


图 2 不同氧含量下 RMS 沉积的 SiO<sub>2</sub> 薄膜的折射率分布

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

光系数分布图。薄膜沉积在恒流模式  $I_t=0.7A$  ( $P_t=0.3 kW$ ), 氩气流量为 92 sccm, 真空度为 0.06 Pa~0.07 Pa。

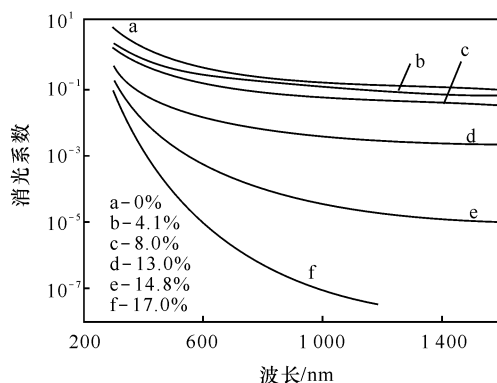


图3 不同氧含量下RMS沉积的SiO<sub>2</sub>薄膜的消光系数分布

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

可以在SiO<sub>2</sub>薄膜折射率的光谱特性图中看到2个区域:小于500 nm时,  $n$  随波长变化很大;超过600 nm时,  $n$  几乎是独立于波长的。消光系数的光谱特性也有类似的性质。图4给出不同氧含量时波长0.63  $\mu\text{m}$  下的折射率和消光系数。磁控反应溅射方法沉积的SiO<sub>2</sub>薄膜  $n$  为1.52~1.55,  $K$  小于  $10^{-5}$ 。可以看到当氧气含量超过15%时沉积的氧化硅的折射率小于1.55, 消光系数小于  $10^{-5}$ 。由于采用了高抽速真空机组(大约2000 l/min), 并没有观察到磁控放电特性的磁滞, 即使不使用反馈系统过程依然稳定, 并且重复性好, 结果易观察。

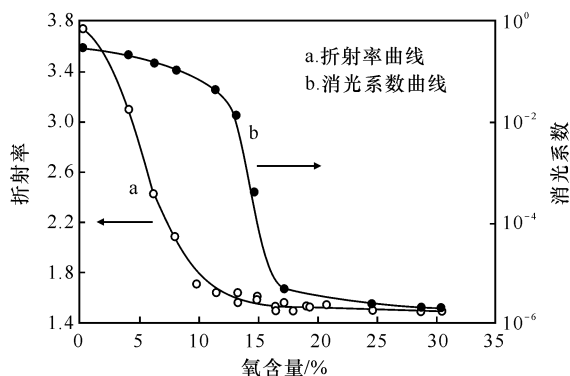


图4 RMS不同氧含量下沉积SiO<sub>2</sub>薄膜在630 nm波长的折射率曲线和消光系数曲线

Fig. 4 Refractive index (curve a) and extinction coefficient (curve b) at the wavelength of 0.63  $\mu\text{m}$  for silicon oxide films deposited by RMS method as a function of oxygen concentration

## 2.2 离子束反应溅射SiO<sub>2</sub>薄膜光学特性

此外, 本文也研究了RIBS方法沉积的氧化硅薄膜的性能, 并获得其光学特性和沉积速率对Ar/O<sub>2</sub>混合工作气体的依赖性。图5和图6是RIBS方法沉积的氧化硅薄膜折射率和消光系数的分布。薄膜沉积条件为: SIS的放电电压4.5 kV, 放电电流150 mA, 沉积时间10 min。当改变氧气流量时, 同时改变氩气流量以保持放电电流的恒定。

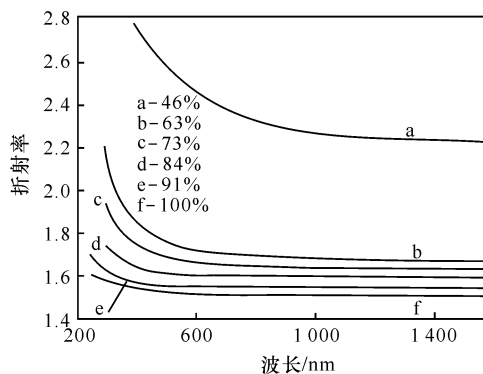


图5 不同氧含量下RIBS沉积SiO<sub>2</sub>薄膜折射率分布

Fig. 5 Distribution of the refractive index of silicon oxide films deposited by RIBS with different oxygen concentrations

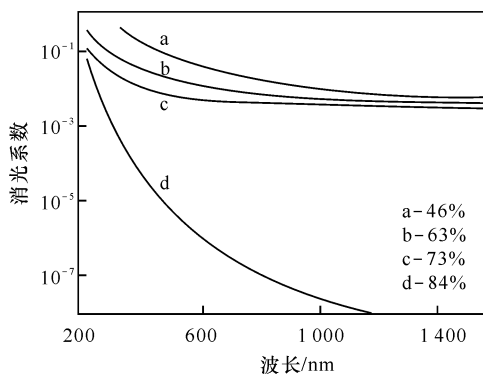


图6 不同氧含量下RIBS沉积SiO<sub>2</sub>薄膜消光系数分布

Fig. 6 Distribution of the extinction coefficient of silicon oxide films deposited by RIBS with different oxygen concentrations

图7显示了在0.63  $\mu\text{m}$  波长下利用RIBS方法沉积的氧化硅薄膜的折射率和消光系数。硅靶离子束反应溅射方法沉积氧化硅薄膜的折射率  $n=1.52\sim1.6$ , 消光系数低于  $10^{-5}$ 。当氧气含量大于84%时, 消光系数低于设备的阈值  $10^{-5}$ , 椭圆仪并不记录。当氧气占到工作气体的80%以上得到光学质量的薄膜。即使在100%的氧气浓度下折射率也会下降。重要的是, 磁控溅射方法或离子束蒸发方法均不能获得折射率接近熔融石英 ( $\tilde{n}\approx 1.46$ ) 的薄膜。

为确定沉积薄膜的化学计量,研究小组测量了样本的红外透射光谱。图8显示了在不同氧气浓度下利用RIBS方法沉积的氧化硅薄膜的红外透射光谱。在(400~1 400) $\text{cm}^{-1}$ 范围内氧化硅薄膜具有一个特殊的吸收带,最大值出现在1 100  $\text{cm}^{-1}$ ,与价电子伸缩振动对应;在450  $\text{cm}^{-1}$ 时的吸收带对应于氧化硅摇摆振动变形。提高氧气含量则吸收峰值在高频内从1 020  $\text{cm}^{-1}$ 至1 050  $\text{cm}^{-1}$ 。然而,即使在100%的氧气浓度时依然不能到达峰值,这是石英玻璃的特点。化学键缩短可导致在此区域内峰值向较大波数移动,可认为此沉积膜是由不同结构的硅氧化物构成并且有被破坏的化学键<sup>[5]</sup>。不同结构的氧化物确定了沉积膜的计量数。氧气不足会导致吸收峰值移位并使薄膜指数不超过1.8<sup>[6-7]</sup>。在离子轰击构建薄膜时产生额外化学反应或提高基底温度会进一步提高这个指数<sup>[8-9]</sup>。

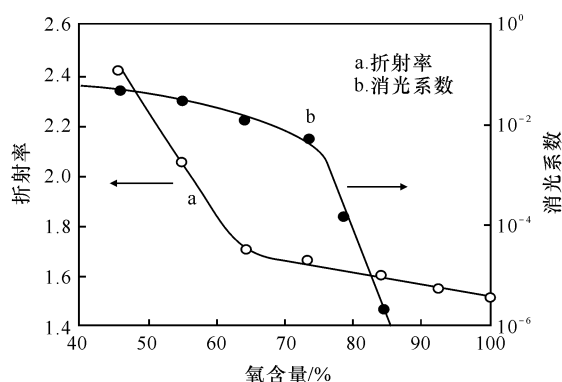


图7 RIBS沉积SiO<sub>2</sub>薄膜在0.63 μm波长的折射率和消光系数

Fig. 7 Refractive index (curve a) and extinction coefficient (curve b) at the wavelength of 0.63 μm

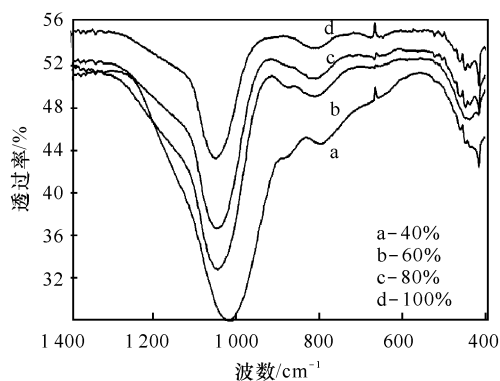


图8 不同氧气浓度下RIBS沉积氧化硅薄膜的IR透射光谱

Fig. 8 IR transmission spectrums of silicon oxide thin films deposited by RIBS with different oxygen concentrations

### 2.3 用RMS和RIBS方法制备SiO<sub>2</sub>薄膜沉积速率

图9和图10为利用RMS和RIBS方法进行氧化硅膜沉积的效率与氧气含量的函数关系。在磁控溅射的情况下,当过渡到反应模式时沉积速率几乎下降5倍(氧气含量超过15%)。但这正是构建低消光系数的氧化硅薄膜的最佳环境。而在离子束溅射时沉积速率基本上与氧气含量无关。此外,在磁控溅射中要得到高光学质量的氧化硅薄膜需要在更窄的工作气体流率范围下制备。而当离子束溅射时可以在较宽的气体流率范围内得到具有低消光系数的薄膜。因此,相对于磁控溅射工艺,离子束溅射稳定性高。

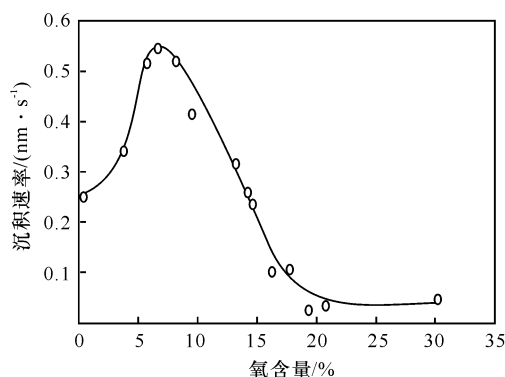


图9 不同氧含量时RMS沉积氧化硅薄膜的速率

Fig. 9 Deposition rate of silicon oxide films deposited by RMS as a function of the oxygen concentration

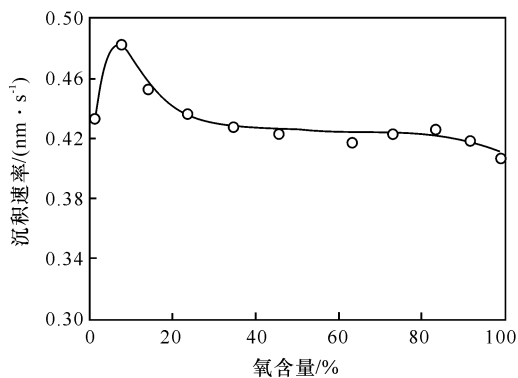


图10 不同氧含量时RIBS沉积氧化硅薄膜的速率

Fig. 10 Deposition rate of silicon oxide films deposited by RIBS as a function of the oxygen concentration

## 3 结论

1) 磁控反应溅射和离子束溅射硅靶可制备光学质量的氧化硅薄膜,折射率为 $n=1.52\sim 1.6$ ,消光系数低于 $10^{-5}$ 。红外透射谱分析表明,所有沉积的薄膜均显示氧气不足,通过主吸收峰值的位置可

以判断氧化硅的计量数不超过1.8。

2) 当加工过程的反应模式开始时RMS薄膜沉积速率降低了近5倍,而RIBS沉积速率几乎与氧气含量无关。磁控溅射制备较高光学质量(低消光系数)的氧化硅只能在较窄的气流速率范围内进行,而离子束溅射薄膜可在较宽的气流速率范围内进行,这将确保离子束溅射具有优于磁控溅射的稳定性。

3) 工业应用上在设备的简易性与定期维修要求方面磁控溅射方法较好。这种方法更易扩展,但必须使用高速泵或添加反馈系统来消除放电特性滞后。

#### 参考文献:

- [1] MARTIN P J. Review: ion-based methods for optical thin film deposition [J]. *Journal of Materials Science*, 1986, 21(2): 1-25.
- [2] HEITMANN W. Reactive evaporation in ionized gases [J]. *Applied Optics*, 1971, 10(11): 2414-2418.
- [3] HEITMANN W. Properties of evaporated  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , and  $\text{TiO}_2$  film [J]. *Applied Optics*, 1971, 10(11): 2419-2420.
- [4] VARASI M, MISIANO C, LASAPONARA L. Deposition of optical thin films by ion-beam sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 1984, 117(3): 163-172.
- [5] RADOVIC I, SERRUYS Y. Stoichiometric  $\text{SiO}_2$  thin films deposited by reactive sputtering [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 104(1): 172-176.
- [6] TOMOZEIU N, VAN HAPERT J J, VAN FAASEN E E, et al. Structural properties of a- $\text{SiO}_x$  layers deposited by reactive sputtering technique [J]. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 2002, 4(3): 513-521.
- [7] TOMOZEIU N.  $\text{SiO}_x$  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.
- [8] HUBLER G K. Fundamentals of ion-beam-assisted deposition: technique and film properties [J]. *Materials Science and Engineering*, 1989, A115(1): 181-192.
- [9] WOLF G K, ENSINGER W. Ion bombardment during thin film deposition and its influence on mechanical and chemical surface properties [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1991, B59/60(1): 173-181.