

抗反射膜 SiN 的热退火特性

张书明 赛小峰 侯 洵

(中国科学院西安光学精密机械研究所半导体室 710068)

摘 要 本文研究了 PECVD 抗反射膜 SiN 的热退火特性。测量结果表明,经过制备 GaAs 透射光阴极的热压粘结工艺的热退火处理, SiN 薄膜的折射率增加了约 0.1, 薄膜厚度减少了约 15%。IR 透射谱分析表明,这是由于退火后膜中 H 的释放而引起化学键比例变化所致。此项工作为透射式 GaAs 光阴极抗反射膜的设计和制备提供了依据。

关键词 GaAs 透射光阴极;热退火;抗反射膜

0 引言

透射式 GaAs 光阴极对红光及红外辐射具有很高的灵敏度,这种光阴极的结构如图 1 所示。在制备这种光阴极过程中,为了减小窗玻璃和 AlGaAs 外延层间的光反射损失,人们先在 AlGaAs 外延层上淀积一层抗反射膜,然后将其与窗玻璃热压粘结在一起^{1~3}。SiN 膜是一种非常良好的红外透射材料,常被选用作 AlGaAs 外延层与窗玻璃间的抗反射膜。它的折射率在 2.0 左右,在 GaAs 光阴极的响应波段内($0.6\mu\text{m}\sim 0.9\mu\text{m}$)可以实现窗玻璃与 AlGaAs 外延层之间的良好匹配,起有效的抗反射作用。一般情况下,各种抗(增)反射膜经过热退火处理后其折射率和厚度都要发生变化,而折射率和膜厚又是抗(增)反射膜设计和制备的两个重要参量⁴。为此,本文研究了在制备透射式 GaAs 光阴极的热压粘结工艺中 SiN 膜的热退火特性,并作了 IR 透射谱分析,为设计和制备有效的 GaAs 光阴极抗反射提供了依据。

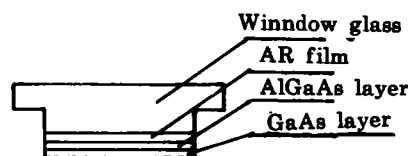


图 1 透射式 GaAs 光电阴极结构示意图

Fig. 1 Structuse sketch for GaAs transmission photocathod

1 SiN 膜的制备及热退火处理

SiN 膜是用自制的 PECVD 系统制备的,该系统的结构在文献 5 中已作了详细描述。在制备 SiN 膜时,首先将衬底片用标准的清洗方法清洗干净;然后把衬底装入系统,排气并对衬底加热。当系统压力低于 2Pa 和衬底温度达到要求后,按一定比例通入反应气体 NH_3 、 SiN_4 和 N_2 生长薄膜,通过控制反应时间来控制膜厚,通过调整反应参量来控制膜的折射率。生长参数可用范围是,衬底温度 $100^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$,反应室气压 $43\text{Pa}\sim 133\text{Pa}$,极板间距 $1.5\sim 3\text{cm}$,射频功率 $30\sim 100\text{W}$, $\text{SiH}_4/(\text{SiN}_4+\text{NH}_3+\text{N}_2)$ 流量比 $0.3\sim 0.7$ 。

收稿日期:1994-08-22

热退火处理是在 AlGaAs 外延层与玻璃热压粘结设备上进行的,真空机组由机械泵和溅射离子泵组成,真空度优于 10^{-6} Pa. 热退火温度由 J702 温度控制仪控制. SiN 膜的热退火过程与热压粘结工艺完全一致,其退火温度-时间曲线如图 2 所示.

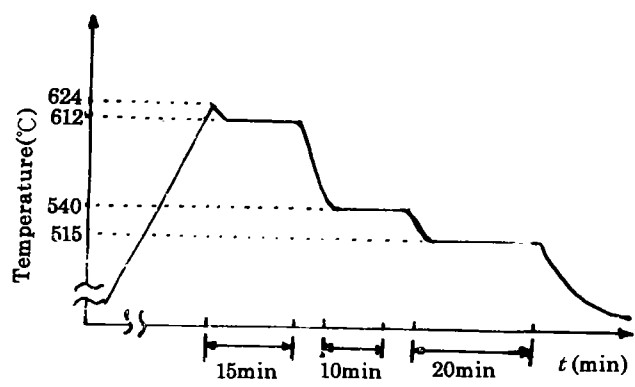


图 2 SiN 膜热退火曲线
Fig. 2 The annealing curve of SiN film

2 测试结果及 IR 分析

为了降低实验成本,我们用 GaAs 衬底代替 AlGaAs 外延片而不影响实验结果. 我们使用 GaAs 衬底制备 6 个不同折射率,膜厚 100nm 左右的 SiN 膜样品,并作了热退火处理. 其测量结果如表 1 所示. 折射率和膜厚度是用国产全自动椭圆仪测量的.

表 1 SiN 膜热退火前后的折射率和厚度

样品号	1	2	3	4	5	6
退火前折射率	1.934	1.956	1.911	1.923	1.981	2.011
退火后折射率	2.042	2.037	2.009	2.014	2.089	2.112
退火前后折射率	0.108	0.081	0.098	0.091	0.108	1.101
退火前膜厚(nm)	103.7	118.0	97.2	96.5	109.6	110.5
退火后膜厚(nm)	90.1	100.4	83.0	81.4	96.3	93.2
退火前后膜厚变化(nm)	13.6	17.6	14.2	15.1	13.3	17.3
退火前后膜厚变化率	13.1%	14.9%	14.6%	15.6%	12.1%	15.7%

从测量结果可以看出,SiN 膜经过热退火处理后,折射率和厚度都发生了变化,折射率增加了约 0.1,膜厚减少了约 15%.

我们用 SGX-2 型傅里叶变换红外光谱仪测试了样品退火前后的红外透射谱,图 3 和图 4 是一组典型的结果,其它五组均与此类似. 从图 3 和图 4 我们看到退火前的四个吸收峰分别对应于 833cm^{-1} 处的 Si-N 振动, 2167m^{-1} 处的 Si-H 振动以及 3348cm^{-1} 和 1166cm^{-1} 处的 N-H 振动. 经过退火处理后, 3348cm^{-1} 和 1166cm^{-1} 处的 N-H 振动吸收峰已基本消失,Si-H 振动吸收峰强度变弱,而 Si-N 振动吸收则变强了. 根据吸收峰的强弱可以定性地推断 SiN 膜中各种化学键型的相对比例. 因此,我们可以推断,经过热退火处理,由于 H 的释出,N-H 键和 Si-H 键比例变小,而 Si-N 键比例变大了.

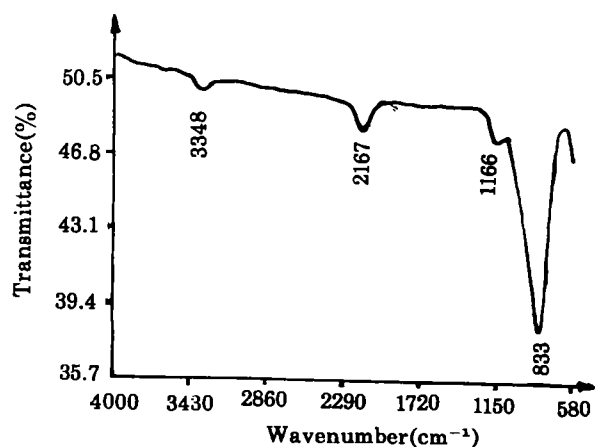


图3 SiN膜退火前的红外透射谱

Fig. 3 Infrared transmission spectrum of SiN film before annealing

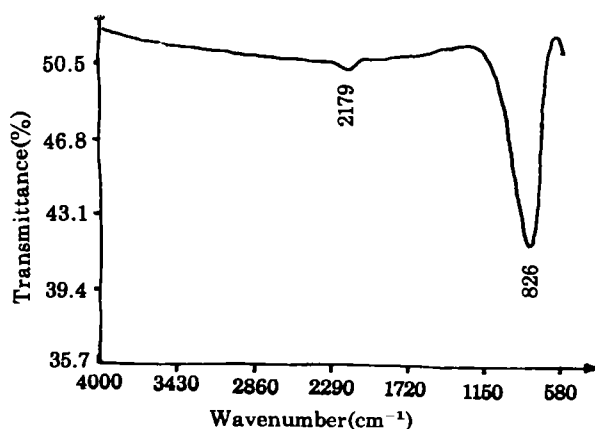


图4 SiN膜退火后的红外透射谱

Fig. 4 Infrared transmission spectrum of SiN film after annealing

从结合能的角度来考虑, N—H 键的结合能比 Si—H 键的结合能大, 则其离解能也应该大. 因此, Si—H 键应比 N—H 键更容易断裂, 但我们的实验结果相反. 文献 6 认为此现象是由于 N—H 键断裂后部分 H 易于 Si 结合成 Si—H 键, 因此, Si—H 键在热退火过程中处于一种非平衡的动态过程, 另一方面 N—H 和 Si—H 键断裂后的 N 和 Si 又可以结合成 Si—H 键, 增加了膜中的 Si—N 键比例, 这样就使膜的致密度增加, 从而使得 SiN 膜的折射率增加, 厚度减小.

3 结论

1) SiN 膜经过 GaAs 光阴极制备工艺中的热压粘结热退火处理后, 膜的折射率和厚度都发生了变化, 折射率增加了 0.1, 厚度减少约 15%.

2) IR 透射谱分析表明, 折射率和厚度变化的主要原因是由于在退火过程中 H 的释出而引起膜中各种化学键比例的变化结果.

3) 此项研究结果为透射式 GaAs 光阴极的抗反射膜的设计和制备提供了有用的依据.

感谢高鸿楷副研究员在实验过程中的大力支持和帮助.

参考文献

- 1 Antypass G A. et al. J Appl phys, 1978, 49(7): 4301
- 2 Antypass G A. US patent, 3,959,045 1976
- 3 李庚明. 第三届全国光电象器件会议, 1978: 58
- 4 李谟介. 薄膜物理. 武汉: 华中师范大学出版社. 1990: 165~169
- 5 郭里辉等. 光子学报, 1991, 20(2): 160~165
- 6 周南生等. 第五届全国半导体会议文集, 1987: 21~22

