

# 硅基片上微米厚度 SiO<sub>2</sub> 膜的斜入射红外反射透过谱分析

余云鹏, 林舜辉, 林璇英, 林揆训

汕头大学理学院, 广东 汕头 515063

**摘要** 介绍了硅基片上具有微米厚度的 SiO<sub>2</sub> 膜在斜入射情况下的红外反射透过谱测量结果, 发现在 900~1 250 cm<sup>-1</sup> 波段内的结果有别于一般的透射谱, 出现了峰位基本不变的 1 100 cm<sup>-1</sup> 反射峰。随厚度增大, 1 100 cm<sup>-1</sup> 峰和 1 200 cm<sup>-1</sup> 凹谷的降低逐渐变为迟缓。当厚度达到 2 μm 以上后, 1 075~1 250 cm<sup>-1</sup> 谱线的变化已不再明显。通过分析表明, 结果中包含了 SiO<sub>2</sub> 膜的表面反射谱和 SiO<sub>2</sub> 膜层的吸收谱。当膜厚达到微米量级而引起较大吸收时, 表面反射谱的贡献相当明显。此时, 对该段谱线的分析不能仅考虑膜层的吸收。

**主题词** 红外光谱; 二氧化硅; 膜

**中图分类号:** O657.3; O484.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-0593(2005)08-1234-03

## 引言

在硅基底上生长的 SiO<sub>2</sub> 厚膜, 具有优良而稳定的光电性能, 而且能够与传统微电子学的工艺技术相兼容, 容易与光纤实现低损耗匹配连接。因此它成为集成光学、光电集成器件领域中一个受到关注的发展方向<sup>[1-3]</sup>。其中 SiO<sub>2</sub> 膜层的微结构是至关重要的, 它严重影响着器件的性能。人们为了了解各种工艺技术制作的硅基 SiO<sub>2</sub> 膜的微结构, 一般通过测量垂直入射的红外透射(吸收)谱来进行分析, 得到膜中关于 SiO<sub>2</sub> 的一些键合信息<sup>[4, 5]</sup>。这一般要求衬底是一种高阻抛光的硅片, 在感兴趣的波段内有相当的透明度, 使红外光束能透过衬底到达探测器, 并且还须扣除衬底的吸收, 才能获得较好的膜层吸收结果。而对于反射式透过谱测量来说, 它是利用硅基片的表面反射特性, 并不要求红外光束穿过硅片, 因此它对基底硅片的要求相对较低。在实际生产中, SiO<sub>2</sub> 膜往往就是生长在掺杂的低阻硅片上的。另外, 红外光束将两次穿过膜层, 增加了测量光束的穿透距离, 这给杂质吸收的检测带来一些便利。有时人们还将这种测量技术用于在线实时监控薄膜质量上。所以, 反射式透过谱测量具有明显的应用价值。

本文介绍并分析了硅基片上具有微米厚度的 SiO<sub>2</sub> 膜在 900~1 250 cm<sup>-1</sup> 范围内的斜入射红外反射透过谱的测量结果。该波段的谱线结构对 SiO<sub>2</sub> 中的硅氧无序网络结构相当敏感而备受人们关注。

## 1 实验

样品是通过等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法制备的<sup>[6]</sup>, 沉积温度 250 °C, 通过控制生长时间获得不同厚度的样品。采用的衬底为{111}双面抛光 N 型硅片, 电阻率约 20 Ωcm。SiO<sub>2</sub> 膜层厚度由 TP-77 椭偏仪和 6JA 干涉显微镜联合测量, 同时还利用椭偏仪测出膜在 632.8 nm 的折射率为 1.460 左右。红外谱测量是在日本岛津 IR-470 型红外分光光度计上室温下进行的, 分辨率 1 cm<sup>-1</sup>。采用斜入射反射方式, 入射角 40°。图 1 是测量光路示意图。

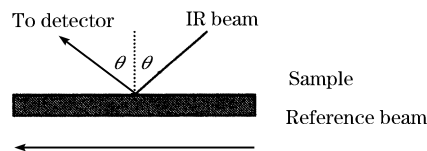


Fig. 1 Sketch of IR beam in measurement

## 2 结果与分析

在红外谱的 900~1 250 cm<sup>-1</sup> 波段中, 包含了对 SiO<sub>2</sub> 介质中硅氧无序网络结构相当敏感的几个红外激活模式。主要有对应于 Si—O 未桥接键或 Si—OH 键的振动模式, 以及 Si—O—Si 桥键的二个反对称拉伸振动模式 AS1 和 AS2。该范围是人们研究 SiO<sub>2</sub> 材料红外吸收(透射)谱时极为关心的部分。因此, 我们重点测量该波段的斜入射红外反射透过谱, 结果示于图 2 中。最上面是硅基片衬底的表面反射谱线,

收稿日期: 2004-01-06, 修订日期: 2004-06-21

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G2000028200)资助

作者简介: 余云鹏, 1969 年生, 汕头大学理学院讲师

样品 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup> 的厚度分别为 1.1, 1.6, 5.2 和 6.0  $\mu\text{m}$ 。纵轴代表探测到的样品反射光强与参比光强对比得到的样品相对透射率  $T$ 。从图上可以看出以下几个主要结果。

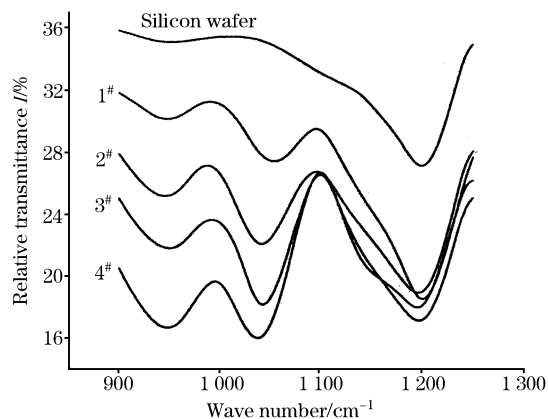


Fig. 2 The reflective IR transmittance spectra of samples(1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>)

1<sup>#</sup>, 1.1  $\mu\text{m}$ ; 2<sup>#</sup>, 1.6  $\mu\text{m}$ ; 3<sup>#</sup>, 5.2  $\mu\text{m}$ ; 4<sup>#</sup>, 6.0  $\mu\text{m}$

(1) 在 950, 1 060 附近和 1 200  $\text{cm}^{-1}$  处出现 3 个凹谷, 前两谷是典型的  $\text{SiO}_2$  材料吸收谷, 分别对应 Si—O(或 Si—OH) 未桥接键的拉伸振动和 Si—O—Si 桥键的 AS1-TO 振动模式<sup>[7, 8]</sup>。对于 1 200  $\text{cm}^{-1}$  凹谷, 估计有两个来源, 首先硅基片在 1 200  $\text{cm}^{-1}$  处有的低反射率(见图 2 中的硅基片谱线), 另一个原因是  $\text{SiO}_2$  膜中 Si—O—Si 桥键 AS2-TO 模的吸收<sup>[8, 9]</sup>。

(2) 在 1 000~1 250  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 谱线与常见的  $\text{SiO}_2$  材料的透射(或吸收)谱有明显差异, 在 1 100  $\text{cm}^{-1}$  处出现一个凸峰。而且随膜厚增大, 1 060  $\text{cm}^{-1}$  谷左移至 1 040  $\text{cm}^{-1}$ , 但 1 075~1 250  $\text{cm}^{-1}$  范围内谱线变化不大。

(3) 随着硅基片上  $\text{SiO}_2$  膜厚度的增加, 光束通过膜层时, 受到的吸收和散射增加, 整条谱线总体逐渐下移。当厚度从 1.1  $\mu\text{m}$  增大到 6.0  $\mu\text{m}$  时,  $\text{SiO}_2$  膜中 950 和 1 060  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收增强, 相应的透射率  $T$  值分别从 30% 和 27% 下降到 16.5% 和 16%。其中 950  $\text{cm}^{-1}$  处的绝对下降量大过 1 060  $\text{cm}^{-1}$ , 说明前者对厚度增加更为敏感。这意味着 950  $\text{cm}^{-1}$  的吸收系数大于 1 060  $\text{cm}^{-1}$ , 这在一般的  $\text{SiO}_2$  透过或吸收谱中是少见的。

另外我们也注意到, 厚度从 0 至 1.1  $\mu\text{m}$  范围内, 谱中 1 100 和 1 200  $\text{cm}^{-1}$  处的  $T$  值有明显下降, 而当厚度进一步增大到 1.6  $\mu\text{m}$  时, 上述两处的  $T$  值只分别减低了大约 3% 和 2%。再进一步增加膜厚, 并不能引起 1 075~1 250  $\text{cm}^{-1}$  内谱线的明显降低, 谱对厚度的增加已不敏感。而且在此过程中, 1 100  $\text{cm}^{-1}$  峰的峰位几乎没有发生移动。对于这一个凸峰, 如果认为它的形成是由 1 200 和 1 060  $\text{cm}^{-1}$  这两个吸收凹谷交叠而成的话, 那么随厚度增大, 吸收的增强, 1 060  $\text{cm}^{-1}$  凹谷的显著下降将会引起 1 100  $\text{cm}^{-1}$  峰的峰高降低, 并伴随峰位向 1 200  $\text{cm}^{-1}$  高波数方向移动。这显然与上边得到的实验结果不相符。对以上所述结果, 我们作了如下分析。

当红外光束照射到硅基片上的  $\text{SiO}_2$  膜时, 其光路如图 3

所示。在上表面发生反射和折射, 反射光强为

$$I_1 = I_0 R_1 \quad (1)$$

其中  $I_0$  是入射光强,  $R_1$  是 Air/ $\text{SiO}_2$  界面的反射率, 随波长而变化。

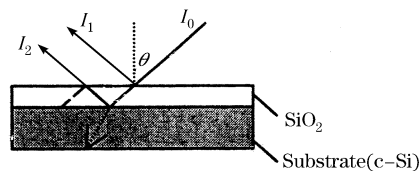


Fig. 3 Reflection and refraction of IR beam occurring at interfaces of sample

根据 Kamitsos 等对  $\text{SiO}_2$  材料的外镜面红外反射谱的研究, 表明在  $\text{SiO}_2$  与空气光滑的界面处, 对斜入射的红外光束来说, 可以存在 AS1 和 AS2 的 TO 和 LO 四个反射峰<sup>[8]</sup>。峰位列于表 1 中。

Table 1 Peak positions of specular reflectivity spectrum at oblique incidence of  $\text{SiO}_2$  glass<sup>[8]</sup>

AS1-TO	AS1-LO	AS2-TO	AS2-LO
1 100 $\text{cm}^{-1}$	1 260 $\text{cm}^{-1}$	1 200 $\text{cm}^{-1}$	1 160 $\text{cm}^{-1}$

对于不同微结构的  $\text{SiO}_2$  材料和不同的入射角, 各个反射峰的强度是变化的。在垂直入射情况下, 只出现 TO 模的激活模式。而对于斜入射到微结构完整的  $\text{SiO}_2$  材料的红外光束来说, 主要出现 AS1 的 TO 和 LO 模反射峰, 入射角度越大, LO 模强度越强, 而 TO 模强度减弱<sup>[8, 10]</sup>。类似于吸收的情况, 可用高斯函数来描写各个反射峰。此时 Air/ $\text{SiO}_2$  界面的反射率为

$$R_1 = A_1 e^{-\frac{(k-1100)^2}{2W_1^2}} + A_2 e^{-\frac{(k-1160)^2}{2W_2^2}} + A_3 e^{-\frac{(k-1200)^2}{2W_3^2}} + A_4 e^{-\frac{(k-1260)^2}{2W_4^2}} \quad (2)$$

式中  $k$  为波数。各个峰的峰高  $A_i$  和半高全宽(FWHM) $W_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) 由材料的微结构和入射角决定。

根据图 3 所示光路可知, 进入膜层的折射光经  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面反射后透出上表面时的光强

$$I_2 = I_0 R_2 (1 - R_1)^2 e^{-2\alpha d / \cos\theta} \quad (3)$$

$R_2$  是  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面反射率,  $\alpha$ ,  $d$ ,  $\theta$  各是  $\text{SiO}_2$  膜层的吸收系数、厚度和光束折射角。斜入射时,  $\text{SiO}_2$  介质在 1 000~1 250  $\text{cm}^{-1}$  范围内可以有 AS1 和 AS2 的 TO 和 LO 振动模引起的 4 个吸收峰, 峰位分别在 1 080, 1 160, 1 200 和 1 250  $\text{cm}^{-1}$  处<sup>[7, 10, 11]</sup>, 它们可用高斯函数表示

$$\alpha = B_1 e^{-\frac{(k-1080)^2}{2W_{a1}^2}} + B_2 e^{-\frac{(k-1160)^2}{2W_{a2}^2}} + B_3 e^{-\frac{(k-1200)^2}{2W_{a3}^2}} + B_4 e^{-\frac{(k-1250)^2}{2W_{a4}^2}} \quad (4)$$

峰高  $B_i$  和半高全宽  $W_{ai}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) 也由材料的微结构和入射角决定。

考虑到讨论的波段范围较窄以及硅基片的反射率不大, 为简单起见, 只考虑一级干涉效应的影响。此时检测到的总反射光强为

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\phi \quad (5)$$

$I_1$  和  $I_2$  的位相差  $\phi = (4Jnd/\cos\theta)/\lambda$ ,  $n$  和  $\lambda$  是膜的折射率和光波长。因此相对透过率是

$$T = I/I_0 = R_1 + R_2(1 - R_1)^2 e^{-\frac{2ad}{\cos\theta}} + 2\sqrt{R_1 R_2}(1 - R_1) e^{-\frac{ad}{\cos\theta}} \cos\phi \quad (6)$$

从(6)式可见, 实验测得的红外谱包含了  $\text{SiO}_2$  膜的上表面反射谱和膜层的吸收谱两方面, 并不完全由膜层的吸收特性( $ad$ )决定. 厚度较小时, ( $ad$ )的增大将引起  $T$  值明显下降, 谱线的变化能反映吸收的情况. 而当厚度达到微米量级后, 式中指数项很小, ( $ad$ )的进一步增加并不能使它明显变化, 此时在反射明显的范围内( $1\ 075 \sim 1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ ),  $T$  值主要由第一项表面反射谱  $R_1$  决定. 在入射角固定, 膜中材料特性相近的情况下, 不同厚度的膜的表面反射谱变化不大, 因此该情况下谱线不再随膜厚增加而显著降低. 由于上述这些机制, 导致了测量结果中峰位( $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ )及峰高几乎不

变的 AS1-TO 反射峰的出现以及各种不同于常见透射或吸收谱的现象。

### 3 结 论

以上结果和分析表明, 对于硅基片上具有微米厚度的  $\text{SiO}_2$  膜, 斜入射红外反射透过谱结果中包含了  $\text{SiO}_2$  膜的表面反射谱和膜层的吸收谱二部分. 当膜厚达到微米量级而引起较大吸收时, 表面反射谱的贡献相当明显. 随厚度进一步增大, 由于反射和吸收的共同作用,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  桥键的 AS1-TO 模吸收谷位置红移, 但它的反射峰峰位( $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ )基本不变,  $1\ 075 \sim 1\ 250\ \text{cm}^{-1}$  范围内谱线的变化不明显. 此时, 对该段谱线的解谱需要由反射峰和吸收峰一起拟合, 才能正确反映膜层的吸收及微结构变化. 本文研究了一些光谱特点, 得到有意义的新结果, 这方面也是当前的热点课题. 先前, 钱国栋等<sup>[12]</sup>也报道过  $\text{SiO}_2$  凝胶玻璃的一些性能。

### 参 考 文 献

- [1] Lai Q, Lanker M, Hunziker W, et al. *Electron. Lett.*, 1998, 34(3): 266.
- [2] Akahori Y, Mino S, Ohyama T, et al. OFC96. *Optical Fiber Communication. Vol. 2, 1996 Technical Digest Series. Conference Edition* (IEEE Cat. No. 96CH35901), 1996, 64.
- [3] Okamoto K, Takiguchi K, Ohmori Y. *Electron. Lett.*, 1995, 31(9): 723.
- [4] Hoffman M, Kopka Peter, Voges Edgar. *IEEE. Photo. Tech. Lett.*, 1997, 9(9): 1238.
- [5] Bazylenko M V, Gross M, Allen P M, et al. *IEEE. Photo. Tech. Lett.*, 1995, 7(7): 774.
- [6] YU Yun-peng, XU Yan-ping, WU Yong-jun, et al(余云鹏, 徐严平, 吴永俊, 等). *Vacuum(真空)*, 2001, 4: 30.
- [7] Almeida R M, Pantano C G. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68(8): 4225.
- [8] Kamitsos E I, Patsis A P, Kordas G. *Phys. Rev. B*, 1993, 48(17): 12499.
- [9] Almeida R M. *Phys. Rev. B*, 1992, 45(1): 161.
- [10] Kim Bog-Gi, Kang Seung-You, Kim Jong-Jean. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 1997, 30: 1720.
- [11] Martinet C, Devine R A B. *J. Appl. Phys.*, 1995, 77(9): 4343.
- [12] QIAN Guo-dong, CHEN Miao, ZHANG Peng-yue, et al(钱国栋, 陈苗, 张朋越, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(2): 181.

## Analysis of Reflective IR Transmittance Spectra at Oblique Incidence of Micrometer $\text{SiO}_2$ Films on c-Si Substrate

YU Yun-peng, LIN Shun-hui, LIN Xuan-ying, LIN Kui-xun  
Science Collage, Shantou University, Shantou 515063, China

**Abstract** The reflective infrared transmittance spectra at oblique incidence of  $\text{SiO}_2$  films deposited on c-Si wafer have been measured. The thickness of the films was micrometer quantity. The spectra showed many differences from the common transmittance (or absorption) spectra in the range of  $900\text{--}1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ . The reflectivity peak at  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  was found and its position was essentially fixed. With the thickness increased, the drop of peak at  $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$  and hollow at  $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  became gradually slow. As the thickness increased to be over 2 micrometers, the shape of the spectra in  $1\ 075\text{--}1\ 250\ \text{cm}^{-1}$  did not change obviously. The analysis showed that the measured spectrum was composed of reflectivity spectrum and absorption spectrum of the  $\text{SiO}_2$  film, which occurred at Air/ $\text{SiO}_2$  interface and  $\text{SiO}_2$  layer respectively. When the thickness was over one micrometer and the film had considerable absorption, the contribution from reflectivity spectrum became very obvious. So the absorption is not the only factor in the analysis of these spectra.

**Keywords** Infrared spectroscopy; Silicon dioxide; Film

(Received Jan. 6, 2004; accepted Jun. 21, 2004)