文章编号：1000-7032(2012)12-1304-05

离子辅助沉积法制备 SiO_2 介质薄膜的应力研究

张金胜[1,2]，张金龙[1]，宁永强[1*]
（1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所，吉林 长春 130033；
2. 中国科学院大学，北京 100039）

摘要： 在高功率垂直腔面发射激光器制作工艺中，生长出低应力、高质量、高稳定性的 SiO_2 介质层非常关键。我们使用高效率 LaB_6 离子源辅助，在低放电电流条件下，在 GaAs 衬底上沉积了 SiO_2，并对退火的应力影响进行了测试。在有离子辅助沉积时，对不同生长速率、不同厚度的应力影响进行了研究，对沉积过程进行了分析。结果表明：离子辅助沉积的 SiO_2 薄膜的应力远小于常规工艺条件下沉积的薄膜的应力，且退火后应力变化小。

关 键 词： 离子辅助沉积；SiO_2 薄膜；应力；退火
中图分类号： O484 **文献标识码：** A **DOI：** 10.3788/fgxb20123312.1304

Study of SiO_2 Dielectric Film Stress Grown by The Method of Ion Assisted Deposition

ZHANG Jin-sheng[1,2], ZHANG Jin-long[1], NING Yong-qiang[1*]
(1. *State Key Laboratory of Luminescence and Applications*, *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Changchun* 130033, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100039, *China*)
* *Corresponding Author*, *E-mail*: *ningyq@ciomp.ac.cn*

Abstract: It is critical to achieve high quality and stability SiO_2 barrier in making high-power semiconductor lasers, SiO_2 barrier layer was grown on GaAs substrates using high efficiency LaB_6 ion assisted in low current. The stress effects were tested and analyzed after annealing. The stress conditions of different thickness and different growth rates were experimentally investigated and the deposition process was analyzed. The results show that the stress of SiO_2 film under the conditions of ion-assisted deposition is far less than the conventional deposition conditions. The stress of SiO_2 film under the conditions of ion-assisted deposition changes smaller after annealing.

Key words: ion-assisted deposition; SiO_2 film; stress; annealing

1 引 言

二氧化硅(SiO_2)具有折射率低、附着度强、粗糙度小、在可见和近红外区域透明等特性，是一种较好的光学薄膜材料。另外，SiO_2 绝缘性好、硬度大、耐腐蚀性强、化学性质稳定、抗激光损伤阈值高且工艺简单，在微电子工艺中被广泛采用[1-3]。随着半导体工艺的发展，大功率垂直腔

收稿日期： 2012-05-18；**修订日期：** 2012-08-03
基金项目： 国家基金重点项目(60876036,51172225)资助项目
作者简介： 张金胜(1986－)，男，河南新乡人，主要从事半导体光电子器件方面的研究。
E-mail：zhangjs.ciomp@gmail.com，Tel：(0431)86176335

面发射激光器(VCSEL)的应用越来越广泛，对薄膜的制备工艺也提出了越来越高的要求。质量不好的介质层在大电流、高温环境下由于应力的作用会导致薄膜产生裂痕、脱落等现象，形成漏电流，直接影响激光器件的成品率、稳定性和可靠性。SiO_2 薄膜的制备主要有磁控溅射[4]、电子束蒸镀、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)[5-6]等方法。电子束沉积是制备厚度均匀的高质量薄膜的重要方法，但对于在晶格失配较大的 GaAs 基底上沉积 SiO_2，并且在半导体激光器高温、大电流工作环境下保持应力稳定性的研究还未见报道。

本文采用离子辅助电子束沉积和退火的方法制备了 SiO_2 薄膜，采用简便且对基底没有任何损伤的曲率法测试了薄膜表面的曲率变化，采用 Stoney 公式进行应力分析[7]。通过对实验样品的测试分析，得到适合高温稳定工作的大功率半导体激光器 SiO_2 介质层的工艺条件。2011 年，长春光机所使用该方法制备了用于垂直腔面发射激光器的 SiO_2 介质薄膜，器件的峰值功率达到 92 W，为目前单管脉冲的国际最高水平[8-10]

2　实　　验

2.1　实验方法

实验中所有的薄膜样品都是在莱宝光学 SYRUS C 1100 镀膜机内制备完成的，利用莱宝光学 APS(Advanced plasma source)等离子源进行离子辅助蒸镀，阴极为 2009 年改进后使用的效率更高的 LaB_6 材料，Ar 气由阴极下部和中部分两路通入。

所使用基底为 GaAs，大小为 10 mm×10 mm，厚度为 350 μm，经过三氯乙烯、丙酮、乙醇清洗并在氮气下吹干，经过台阶仪测得其初始曲率后，放于镀膜机内。当腔体内真空度达到 2×10^{-3} Pa 后，开始加热。当基底温度为 200 ℃时，APS 加热电源开始工作，加热电流为 166.25 A，加热电压为 7.66 V。通入 Ar 气后，等离子源开始工作，常规选用 60 A 放电电流[11]，为了防止对基底内部结构造成损伤，选用放电电流为 39.56 A，放电电压为 109.9 V，等离子清洗时间设为 60 s。然后，由 e 型电子枪开始蒸镀 SiO_2，薄膜厚度由晶控片监控，速率得到精确控制，精度为 0.1 nm。实验分为三组进行：第一组的实验条件是有、无离子辅助沉积，SiO_2 薄膜厚度为 200 nm，再分别对两种条件下制备的样品进行退火；第二组以离子源辅助沉积，膜厚固定为 100 nm，以 0.2，0.4，0.6，0.8 nm/s 4 个不同速率进行；最后一组选取有离子源辅助沉积，速率固定为 0.4 nm/s，以 100，150，200，250，300 nm 5 个不同的厚度进行，镀制薄膜完成后，再次测试样品的表面曲率变化，通过曲率法模型与前面计算的曲率变化进行比较，可计算出应力。图 1 为实验装置的结构示意图。

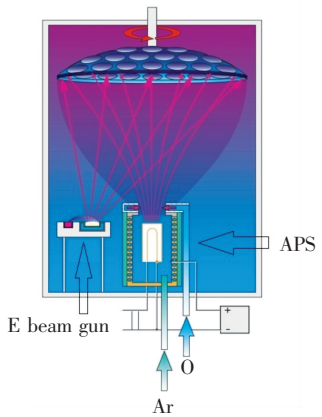

图 1　离子辅助沉积镀膜系统示意图

Fig. 1　Schematic of the ion-assisted deposition system

2.2　测试方法

薄膜应力的形成是一个复杂的过程，内应力是薄膜沉积过程中自己产生的应力。内应力可分为本征应力和热应力，用公式表达为：

$$\sigma_{内} = \sigma_{热} + \sigma_{本征}. \tag{1}$$

本征应力来自薄膜本身的结构形成或杂质缺陷，由界面应力和生长应力组成。界面应力的产生是由于薄膜与基底界面处的晶格常数不匹配或者表面缺陷等造成；生长应力是在生长过程中，由于生长条件因素产生的缺陷、晶体无序、晶粒之间的相互作用等造成。

应力测试通过在镀膜前、后测得的曲率变化来得到薄膜应力，实验中采用 Dektak 的台阶仪测得样品表面的曲率变化。由于 GaAs 基底与 SiO_2 的晶格常数失配较大，会产生较大的界面应力，使表面发生曲率变化。根据 Stoney 应力计算公式可知[8]：

$$\sigma = \frac{E_s d_s^2}{6(1-\nu)}\left(1+\frac{3E_f d_f}{E_s d_s}\right)\left(\frac{1}{R_{post}}-\frac{1}{R_{pre}}\right), \tag{2}$$

式中，σ 为沉积薄膜后的内应力，R_{pre} 为沉积薄膜前的曲率半径，R_{post} 为沉积薄膜后的曲率半径，E_s

为基底材料的杨氏模量，E_f 为薄膜材料的杨氏模量，υ 为材料的泊松比，d_s 为基底材料厚度，d_f 为薄膜材料厚度。

当 $R_{pre}\rightarrow\infty$，并且 $d_f \ll d_s$ 时，可以表示为：

$$\sigma = \frac{1}{6}\left(\frac{1}{R_{post}} - \frac{1}{R_{pre}}\right)\frac{E}{(1-\upsilon)}\frac{d_s^2}{d_f}, \tag{3}$$

其中 R_{pre} 和 R_{post} 可以通过曲率半径计算公式得到：

$$R^{-1} = \frac{\left|\frac{d^2y}{dx^2}\right|}{\left[1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}, \tag{4}$$

式中 y 为台阶仪测得的相对参考水平线的位移量，x 为其横轴坐标。

通过公式(1)~(4)可将测得的曲率变化转化为应力大小变化。为了便于比较，此处取平均应力来代表样品的应力大小。

3 结果与讨论

3.1 离子辅助沉积对表面形貌的影响

离子辅助沉积在整个沉积过程中有两个作用：一个是在薄膜沉积前，通过离子对样品的表面的碰撞实现对表面清洗、表面抛光和基底表面改性的作用，增强薄膜与衬底的附着度；另一个是在沉积过程中，通过调整束流密度、离子能量、离子入射角使带有能量的离子与腔室中蒸发的膜料粒子进行碰撞，使膜料粒子获得更大的沉积能量，达到沉积更加致密的效果。通过台阶仪测量并计算出其平均应力。未使用离子辅助沉积技术的薄膜平均压应力为 1 711 MPa，使用离子辅助沉积的平均压应力为 869 MPa，远小于未使用离子辅助沉积薄膜的应力。

图 2 为使用离子辅助沉积与不使用离子辅助沉积薄膜的扫描电镜对比图。从图中可以看到，GaAs 衬底表面平整，经测量平整度为 3.6 nm。有离子辅助沉积的薄膜，其表面较为平整，平整度为 5.8 nm；而没有使用离子辅助沉积的薄膜，其表面晶粒较明显，表面平整度为 13.1 nm。

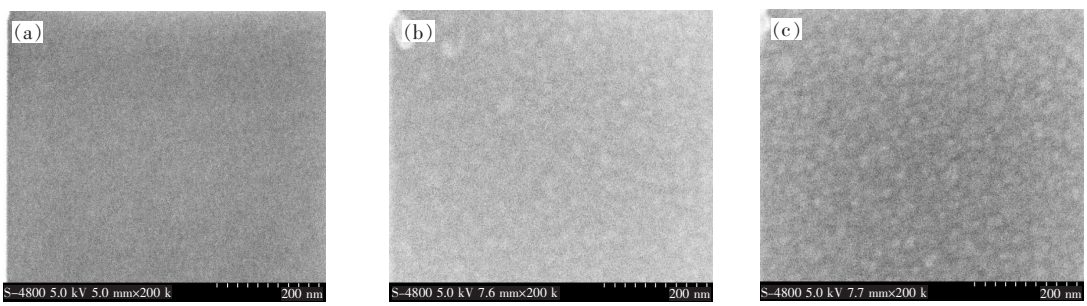

图 2 GaAs 基底(a)、退火前有 Ar^+ 离子辅助(b)和无 Ar^+ 离子辅助(c)沉积的 SiO_2 薄膜表面的 SEM 照片。

Fig. 2 SEM images of GaAs substrate (a), SiO_2 surface with (b) and without (c) IAD.

3.2 快速退火对薄膜应力的影响

快速退火也是抑制应力的一种方法[12]，通过退火可以改变薄膜与衬底之间的界面接触状况，释放在沉积过程中由本征缺陷和可能产生的 Ar^+ 离子损伤缺陷生成的应力。快速退火实验中样品使用氮气保护，温度设定为 450 ℃，时间为 10 min。退火后通过 SEM 测其表面形貌，如图 3 所示。

从图 3 可以看出，有等离子体辅助沉积的样品，450 ℃退火后的表面没有出现由于粘附不牢而翘起和龟裂的现象，其平整度为 6.3 nm；没有经过 APS 辅助沉积的样品，退火后的表面较为平整，其平整度为 8.6 nm，说明在快速退火的过程中，由于外界能量的给予，原子活动能力增大，重新结晶，使得原本不够致密的薄膜变薄并致密，从形貌上来看和经过 APS 辅助沉积的样品表面基本一致。

样品退火前、后测试得到的应力大小如表 1 所示。有 Ar^+ 离子辅助沉积的薄膜，应力从退火前的 869 MPa 下降到退火后的 735 MPa，没有太剧烈的变化。退火前，Ar^+ 离子的清洗和碰撞使得成膜致密，但同时也会造成缺陷；退火后，薄膜内的缺陷产生的应力被释放，所以应力会变小，但变化不大。没有离子辅助沉积的薄膜，应力从退火前的 1 711 MPa 下降到退火后的 789 MPa。这说明样品在沉积过程中没有 Ar^+ 离子对其轰击，沉积不够致密，表面形貌不好，所以应力较大；退火后，薄膜重新结晶并变得比较致密，此时本征应力中的生长应力已经不起主要作用，由晶格不匹

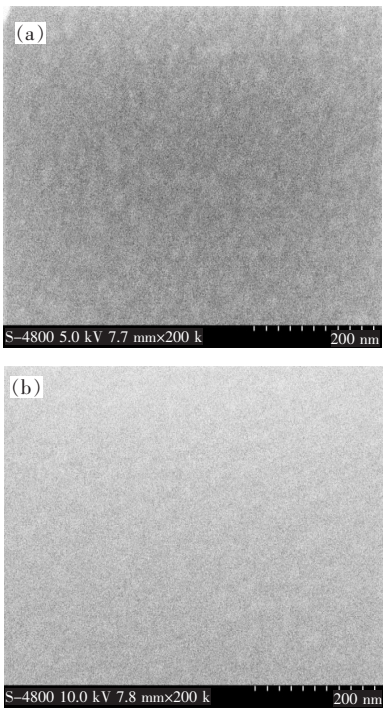

图 3　退火后 SiO_2 表面的 SEM 照片。(a)有 Ar^+ 离子辅助；(b)无 Ar^+ 离子辅助。

Fig. 3　SEM images of SiO_2 surface with (a) and without (b) IAD after annealing

表 1　退火前后的应力对比

Table. 1　Comparison of stress before and after annealing

Conditions	Stress with IAD/MPa	Stress without IAD/MPa
Before annealing	869	1 711
After annealing	735	789

配造成的界面应力起主要作用，使得应力变化明显。在半导体激光器的制备中，稳定的介质薄膜才能保证后续工艺的稳定和激光器件性能的稳定，所以在制备介质膜过程中使用离子辅助是必要的。

3.3　薄膜厚度对薄膜应力的影响

图 4 显示的是在 0.4 nm/s 生长速率下，使用离子辅助沉积的不同厚度 SiO_2 薄膜的应力变化趋势，从图中可以看出，随着薄膜厚度增加，薄膜的应力出现递减趋势，在 100 ~ 250 nm 之间变化明显，在 250 ~ 300 nm 之间变化较缓。当薄膜开始在 GaAs 基底上沉积时，薄膜受基底表面的影响较大，表面存在大量的缺陷并含有大量的小晶粒，界面应力和生长应力都比较大。随着薄膜厚度的增加，衬底上沉积的薄膜晶粒长大，薄膜界面对薄膜的影响变小，界面应力影响相对较小。所以，随着薄膜厚度的增加，薄膜的应力变小，厚度为 250 nm 时，应力变化已经不明显。

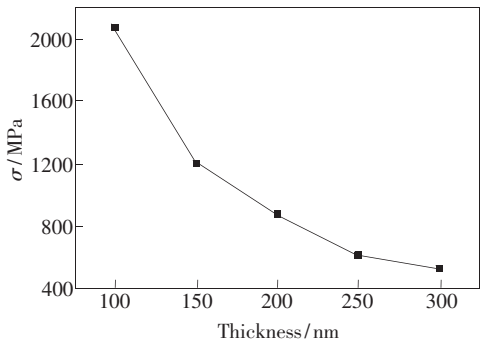

图 4　不同厚度下 SiO_2 薄膜的应力变化趋势

Fig. 4　Stress trend in different SiO_2 film thickness

薄膜较薄时的应力较大，对后续的工艺会产生不利的影响，所以，要想得到高质量的 SiO_2 薄膜，其厚度不能太薄。但 SiO_2 薄膜在半导体器件表面做介质层时不能太厚，否则散热效果不好，所以最终得出薄膜的最佳厚度为 250 nm。

3.4　生长速率对薄膜应力的影响

生长速率对于薄膜的应力也有显著的影响[13]。当速率较低时，薄膜的生长慢，虽然生成的薄膜比较致密，但 Ar^+ 离子轰击产生的缺陷较多，也会生成较大的应力。随着生长速率的增加，Ar^+ 离子对表面的轰击时间变短，且腔室中膜料粒子的能量变大，垂直沉积在衬底上的能量更大，所以成膜致密，缺陷减少。

图 5 为不同的生长速率下薄膜的沉积情况，从图中可以明显地看到，随着生长速率的增加，薄膜的应力也随之减小，在 0.8 nm/s 时达到最小。

实验结果表明：生长速率 0.8 nm/s、厚度 250 nm

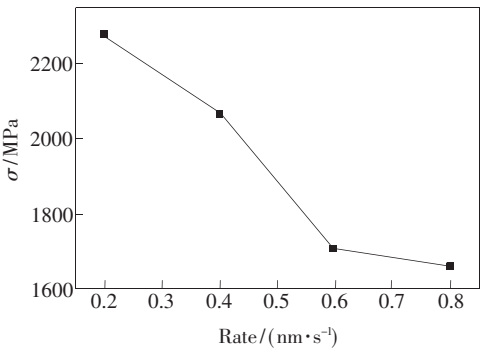

图 5　不同生长速率下 SiO_2 薄膜的应力变化趋势

Fig. 5　Stress trend in different growth rate

是离子辅助沉积 SiO_2 薄膜的最佳工艺条件,此时应力最小为430 MPa。以该方法制备的 SiO_2 介质薄膜用于垂直腔面发射激光器,单管的脉冲功率达到92 W,为目前国际最高水平[8-10]。

4 结 论

采用离子辅助电子束沉积和退火的方法制备了 SiO_2 薄膜,对不同条件下制备的样品进行了应力分析。结果表明:有离子辅助沉积的 SiO_2 薄膜在退火前后的应力变化远小于无离子辅助沉积的 SiO_2 薄膜,说明离子辅助沉积有助于获得更高质量的薄膜。薄膜的厚度越大则应力越小,但考虑到介质薄膜厚度对半导体器件散热的影响,最终确定250 nm为 SiO_2 薄膜的最佳厚度。薄膜的生长速率与应力也有很大关系,最终确定薄膜的最佳生长速率为0.8 nm/s。以该工艺条件沉积的 SiO_2 介质膜应用于垂直腔面发射激光器,单管器件的脉冲功率达到了92 W,为目前国际最高水平。

参 考 文 献:

[1] Tsai C L, Liao A, Pop E, *et al.* Electrical power dissipation in semiconducting carbon nanotubes on single crystal quartz and amorphous SiO_2 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(5):053120-1-3.

[2] Hulko O, Thompson D A, Simmons J G. Quantitative compositional profiles of enhanced intermixing in GaAs/AlGaAs quantum well heterostructures annealed with and without a SiO_2 caplayer [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2009, 24(4): 045015-1-6.

[3] Gignac L M, Parrill T M, Chandrashekhar G V. Porous SiO_2 films analyzed by transmission electron microscopy [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 261(1-2):59-63.

[4] Wen P G, Yan Y, Zhang G L, *et al.* Influences of the process on thickness uniformity of films deposited by magnetron sputtering [J]. *J. Aero. Mater.* (航空材料学报), 2007, 27(3):66-68 (in Chinese).

[5] Alias M S, Shaari S, Mitani S. Optimization of electro-optical characteristics of GaAs-based oxide confinement VCSEL [J]. *Laser Phys.*, 2010, 20(4):806-810.

[6] Alias M S, Shaari S, Choudhury P K, *et al.* Improved efficiency of GaAs-based VCSEL by utilizing fan-pad metallization and trench patterning [J]. *Laser Phys.*, 2009, 19(11):2096-2101.

[7] Xiong Y J, Zhang M, Xiong C B, *et al.* Investigation of strain of GaN light-emitting diode films transferred to metal substrate from Si(111) [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):531-537 (in Chinese).

[8] Hecht J. VCSELS: Vertical cavity lasers reach higher speeds and powers [J]. *Laser Focus World*, 2011, 47(6):37-37.

[9] Higuchi A, Naito H, Torii K, *et al.* High power density vertical-cavity surface-emitting lasers with ion implanted isolated current aperture [J]. *Opt. Exp.*, 2012, 20(4):4206-4212.

[10] Zhang L S, Ning Y Q, Zeng Y G, *et al.* High-power bottom-emitting vertical-cavity surface-emitting lasers under continuous-wave, quasi-continuous-wave, and pulsed operation [J]. *Appl. Phys. Exp.*, 2011, 4(5):052102-1-3.

[11] Zhang T M, Miao G Q, Fu J, *et al.* Preparation of buffer by the stress between $In_{0.82}Ga_{0.18}As$ layer and InP substrate [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(6):612-616 (in Chinese).

[12] Yang C C, Witt C, Wang P C, *et al.* Stress control during thermal annealing of copper interconnects [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(5):051911-1-3.

[13] Taylor M B, Partridge J G, McCulloch D G, *et al.* The influence of deposition rate on the stress and microstructure of AlN films deposited from a filtered cathodic vacuum arc [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(11):3573-3577.