

文章编号:1673-9981(2009)01-0009-05

中频脉冲磁控溅射沉积氮化铝薄膜及性能研究*

牟宗信, 刘升光, 王振伟, 公发权, 贾莉, 牟晓东

(大连理工大学三束材料改性实验室, 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:氮化铝薄膜在力学、光学、声学等领域有着广泛的应用前景. 研究沉积条件对氮化铝薄膜的结构、性能的影响具有重要意义. 采用纯铝溅射靶, 在不同的 N_2 流量比率条件下, 采用中频脉冲磁控溅射在 $Si(001)$ 衬底上制备出氮化铝薄膜. 利用 X 射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM)、椭偏仪研究了 N_2 流量比率对氮化铝薄膜的微观结构、表面形貌、厚度和折射率的影响. 研究表明, 氮化铝薄膜的微观结构、表面形貌、厚度和折射率与 N_2 流量比率有明显的关系. 当固定其它沉积条件时, 改变 N_2 流量比率会改变薄膜的沉积速率, 当沉积速率发生突变时, 薄膜的折射率、微观结构、表面形貌也发生相应的变化. 在实验结果的基础上结合反应沉积的表面动力学因素分析了反应气体中 N_2 流量比率对氮化铝薄膜的表面形貌、微观结构、厚度和折射率的影响原因.

关键词:氮化铝; 形貌; 折射率; 磁控溅射

中图分类号: TB43

文献标识码: A

氮化铝薄膜广泛应用于保护涂层和声表面滤波器件^[1]. 直流磁控溅射、脉冲激光沉积、化学气相沉积等技术都能沉积 AlN_x 薄膜, 研究发现这些方法所沉积的 AlN_x 薄膜的性能和结构都依赖于制备的工艺条件, 不同的工艺所沉积的 AlN_x 薄膜在结构、性能等方面有显著的差别^[2-6]. 磁控溅射的主要工艺参数有功率、气压、偏压、基体温度和反应气体的比例等. 本文采用中频脉冲磁控溅射技术沉积 AlN_x 薄膜, 重点研究了在反应气体中氮气质量流量比率为 0~50% 时对所沉积的薄膜性能、形貌的影响, 通过结构、性能表征和材料表面动力学关系解释实验现象.

1 实验

实验在多离子源镀膜机上完成, 磁控溅射靶直径 10 cm, 磁控溅射电源采用脉冲频率 40 kHz 的单极中频脉冲电源, 脉冲电压最大值 1000 V. 中频脉冲磁控溅射电源的一端接真空室, 另一端接溅射靶.

圆形真空室连接分子泵, 极限真空约为 3×10^{-3} Pa, 放电溅射铝靶纯度为 99.999%, 放电气体为 Ar 和 N_2 的混合气体, 两者的纯度都在 99.99% 以上. 沉积气氛中的氮气比例通过调整 Ar 和 N_2 的流量来调节, 充入反应气体后, 真空室的压力保持在 0.4~0.5 Pa, 基体正对溅射靶且两者的距离约为 20 cm, 功率保持在 800 W, 沉积时间 2 h. 试样的清洗程序为: 先用酒精浸泡, 用超声波清洗, 再用酒精冲洗后用热风吹干. 基体为 $Si(001)$, 在溅射沉积薄膜之前用小功率溅射清洗 10 min 去除氧化层. 为防止样品温度过高, 浮置基体, 在沉积过程中基体不加热. 用铠装 K 型热电偶测得基体的温度约为 120 °C. Ar 和 N_2 的流量用气体流量计调节, 由式(1)计算 N_2 在反应气体中的流量比率,

$$\varphi(N_2) = \frac{F(N_2)}{F(N_2) + F(Ar)} \times 100\%, \quad (1)$$

式(1)中, $F(N_2)$ 和 $F(Ar)$ 分别表示 N_2 和 Ar 的流量, mL/min.

在大气环境、室温条件下用 Agilent Olympus

收稿日期: 2008-12-31

* 基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(50407015)

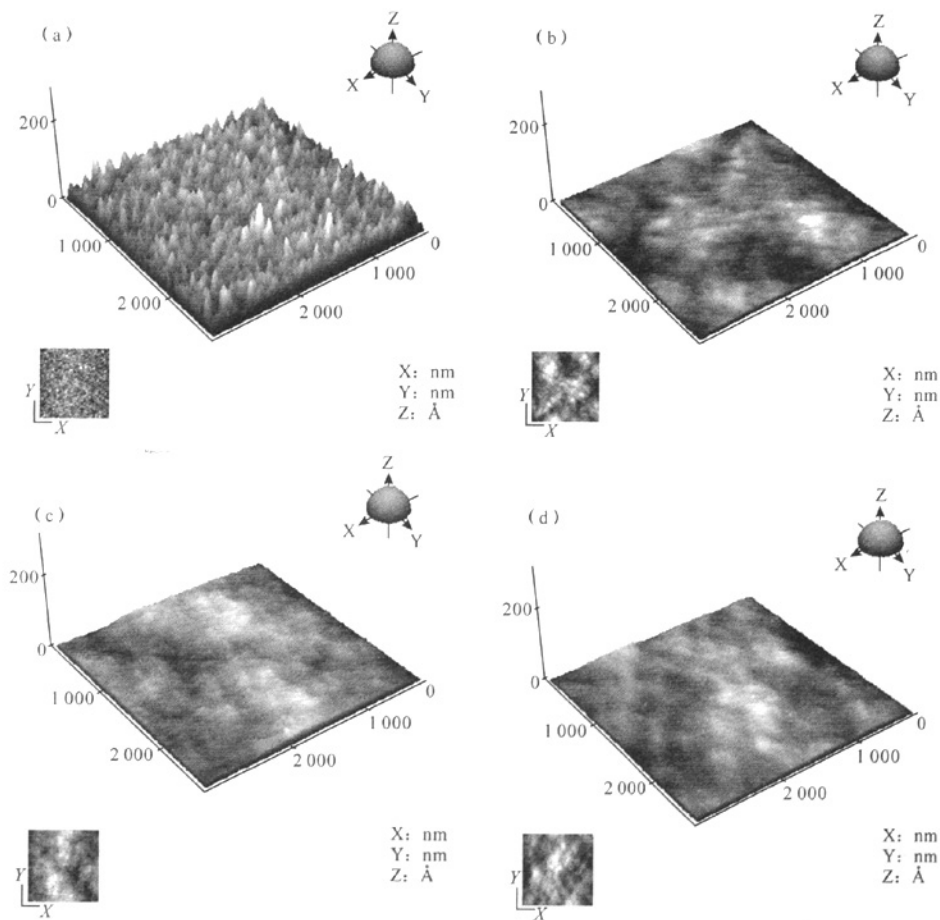
作者简介: 牟宗信(1969-), 男, 山东日照人, 副教授, 博士.

1x7 原子力显微镜分析薄膜的表面形貌。用 Rigaku D/max 2400 型 X 射线衍射仪分析薄膜的微观结构, X 射线衍射仪的工作参数: Cu K α I 射线, 加速电压 45 kV, 工作电流 40 mA, 射线的掠入射角 3°, 2 θ 扫描范围 20°~80°。用 M-2000 VI 型椭偏仪测量薄膜的折射率, 光谱范围 370~1700 nm。用 PDA-5500 型直读光谱仪测量 AlN $_x$ 薄膜的成分。用原子力显微镜的数据处理软件计算薄膜表面的均方根粗

糙度(RMS Roughness)。

2 结果和讨论

在不同 N $_2$ 流量比率条件下所沉积的 AlN $_x$ 薄膜的原子力表面形貌如图 1 所示。薄膜的表面粗糙度和沉积速率与 N $_2$ 流量比率之间的关系分别如图 2 和图 3 所示。



(a) $\varphi(N_2)=0$; (b) $\varphi(N_2)=0.5\%$; (c) $\varphi(N_2)=5\%$; (d) $\varphi(N_2)=50\%$

Fig. 1 AFM micrographs of AlN $_x$ films as a function of nitrogen matter flow ratio

由图 2 可见, 在 $\varphi(N_2)=0$ 的条件下, 薄膜样品的表面粗糙度 R_q 有最大值(4.6 nm), 随 $\varphi(N_2)$ 的增加, 薄膜的表面粗糙度有所降低。当 $\varphi(N_2)=0.5\%$ 时, 薄膜样品的表面粗糙度约为 0.7。由图 1(b) 可观察到在 $\varphi(N_2)=0.5\%$ 时沉积的薄膜, 其表面形貌在

整体上很平滑, 在较大的范围内(AFM 图片的尺度是 3 μm) 薄膜的颜色深浅略有变化。

反应气体中 N $_2$ 流量比率的变化也带来溅射效率和离化率、沉积速率等方面的变化。如图 3 所示, 随着反应气体中 N $_2$ 流量比率的增加, 沉积速率显著降低。

当 $\varphi(N_2)=0$ 时,沉积速率 2.5 nm/min,当 $\varphi(N_2)=5\%$ 时,沉积速率下降到 0.3 nm/min 左右. 随反应气体中 N_2 的增加,反应气体对溅射靶的毒化效应逐渐增大. 脉冲中频磁控溅射虽然能够避免形成溅射靶表面的微小电弧,但溅射速率仍然会随着反应气体中 N_2 的流量比率的增加而降低,为提高效率,在较高的沉积速率下获得表面形貌良好的沉积薄膜,应将 $\varphi(N_2)$ 控制在 0.5% 左右.

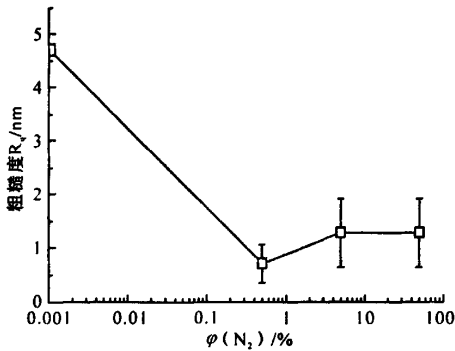


图2 AlN_x 薄膜表面均方根粗糙度与 N_2 流量比率之间的关系

Fig.2 RMS roughness of AlN_x films as a function of nitrogen flow ratio

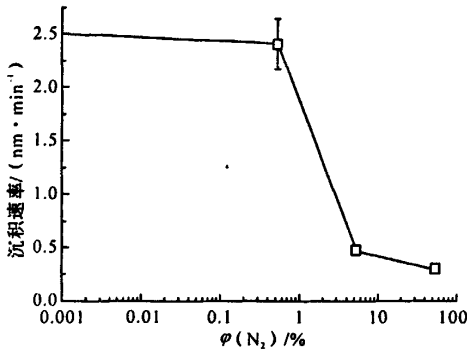


图3 沉积速率与 N_2 流量比率之间的关系

Fig.3 Deposition rate of AlN_x films as function of nitrogen flow ratio

图4(a)和图4(b)分别为反应气体中 $\varphi(N_2)=0, 50\%$ 时薄膜样品的 XRD 谱. hcp- AlN 薄膜的择优取向一般为(100), (110)和(002)衍射峰,但实验中没有出现这些典型的衍射峰,图4(b)显示在 $2\theta=56.97^\circ$ 处有一个明显的衍射峰,对应的结构是单晶硅基体在射线掠入射分析时出现的(311)晶面,推测

这可能是由于 hcp- AlN 薄膜样品的厚度比较小,导致薄膜样品结构的信号不明显.

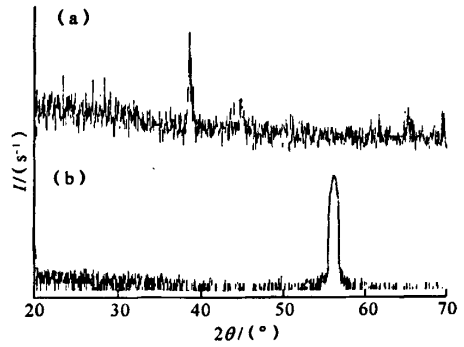


图4 不同 N_2 流量比率条件下 AlN_x 薄膜的 XRD 谱
(a) $\varphi(N_2)=0$; (b) $\varphi(N_2)=50\%$

Fig.4 Typical XRD patterns of the AlN_x films at a nitrogen matter flow ratio of 0 and 50%

图5是采用椭圆偏仪研究沉积在单晶硅基体上的 AlN_x 薄膜的折射率与反应气体中 N_2 流量比率之间的关系. 由图5可见,当入射光的波长在 300 nm 左右时,随反应气体中 N_2 流量比率的增加,样品的折射率急剧降低. 一般情况下,块体 AlN_x 晶体的折射率 $n \approx 2.1$, 试验中,当 $\varphi(N_2)=50\%$ 时, AlN_x 薄膜的折射率 $n \approx 1.53$, 当 $\varphi(N_2)=0.5\%$ 时, $n \approx 1.83$, 推测这种影响来自于薄膜致密度的差异^[9]. 根据公式 $h = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2)}$ 可计算出薄膜的厚度 h , 式中 λ_1 和 λ_2 是两相邻反射谱峰的波长, n_1 和 n_2 是与其相对应的折射率.

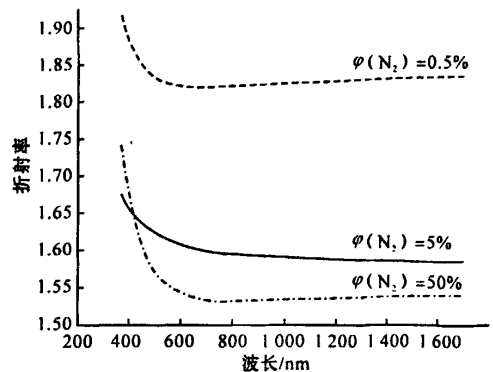


图5 AlN_x 薄膜的折射率与 $\varphi(N_2)$ 的关系

Fig.5 Refractometer index of AlN_x films as function of nitrogen matter flow ratio

用直读光谱仪分析 AlN_x 薄膜的成分,一般条件下, AlN_x 薄膜暴露在空气中会吸附空气中的氧气和水分子等杂质,这些杂质会影响测量的结果,所以测试结果中比较有参考价值的是铝含量.在 $\varphi(\text{N}_2)$ 分别为 0.5%,5% 和 50% 的条件下,对应的样品中的铝原子比率分别为 33.4%,37.2% 和 24.5%,由此可见,反应气体中 N_2 流量比率对 AlN_x 薄膜成分的影响不大.

由 N_2 流量比率变化而引起的反应气体中各组分比例的变化,使沉积过程中的表面吸附-反应的动力学特性发生变化,这是影响薄膜表面形貌特征和择优取向的因素之一^[8].除此之外,沉积速率也会影响薄膜的表面形貌.在较低的沉积速率下,原子的扩散和迁移更充分,薄膜的表面更平滑.试验结果表明,当 $\varphi(\text{N}_2)=0.5\%$ 时,可在较高的沉积速率下获得表面形貌良好的 AlN_x 薄膜.

Kajikawa 认为,表面的气体-固体界面特性影响了薄膜的择优取向^[10].与文献[8]的结果相比,本实验的基体和靶之间的距离较大,所以沉积速率较低,薄膜的表面粗糙度较低($R_a 0.7 \text{ nm}$).沉积速率过大会使表面趋向岛状生长,粗糙度增加,当只考虑沉积过程中的原子吸附时,根据表面化学吸附的朗缪尔理论^[11],可推断由于反应气体中 N_2 成分的增加导致了表面存在额外的化学作用,如 $\text{N}-\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{Al}$ 键,使薄膜的表面趋于光滑.

3 结论

采用中频磁控溅射技术沉积的 AlN_x 薄膜,其表面形貌受沉积气氛中 N_2 质量流量比率的影响较大.氮气含量不同,薄膜的表面形貌和性能都有显著的变化.沉积气氛中氮气的含量为 0 时,薄膜的表面粗糙;随沉积气氛中 $\varphi(\text{N}_2)$ 的增加,薄膜的表面趋于平滑.反应气体中 $\varphi(\text{N}_2)=0.5\%$ 时,沉积膜的折射率 $n \approx 1.83$, $\varphi(\text{N}_2)=50\%$ 时, $n \approx 1.53$.综合上面的试验结果,反应气体中 $\varphi(\text{N}_2)=0.5\%$ 时避免了反应气体导致的溅射靶的毒化,同时获得较高的沉积速率和较低的表面均方根粗糙度.

参考文献:

- [1] STRITE S, MORKOC H. GaN, AlN, and InN: a review[J]. J Vac Sci Technol B, 1992, 10(4): 1237-1266.
- [2] OLIVEIRA I C, GRIGOROV B K G, MACIELA H S, et al. High textured AlN thin films grown by RF magnetron sputtering: composition, structure, morphology and hardness[J]. Vacuum, 2004, 75: 331-338.
- [3] ASSOUAR M B, ELMAZRIA O, BRIZOUAL L L, et al. Reactive DC magnetron sputtering of aluminum nitride films for surface acoustic wave devices[J]. Diamond and Related Materials. 2002, 11: 413-417.
- [4] BRIEN V, PIGEAT P. Microstructures diagram of magnetron sputtered AlN deposits: amorphous and nanostructure films[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 299: 189-194.
- [5] CHENG L L, YU Y H, SUNDARAVEL B, et al. Compositional and morphological study of reactive ion beam deposited AlN thin films[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2000, B169: 94-97.
- [6] BATHE R, VISPUTE R D, HABERSAT D, et al. AlN thin films deposited by pulsed laser ablation, sputtering and filtered arc techniques[J]. Thin Solid Films, 2001, 398-399: 575-580.
- [7] KHANNA A, BHAT D G. Effects of deposition parameters on the structure of AlN coatings grown by reactive magnetron sputtering[J]. J Vac Sci Technol. 2007, A25 (3): 557-565.
- [8] MU Zong-xin, WU Ai-min, JIA Li, et al. Investigation of the mechanical and structural properties of AlN thin films prepared by mid-frequency pulsed magnetron sputtering [J]. Material science forum, 2007, 561-565: 1185-1188.
- [9] 蔡炳新. 基础物理化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 514.
- [10] KAJIKAWA Y, NODA S, KOMIYAMA H. Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive-sputter-deposited nitrides[J]. J Vac Sci Technol, 2003, A21(6): 1943-1954.
- [11] 孙大明, 孙兆奇. 金属陶瓷薄膜及其在光电子技术中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 171.

Study of deposition and properties of aluminum nitride thin films by mediate frequency pulsed magnetron sputtering

MU Zong-xin, LIU Sheng-guang, WANG Zhen-wei, GONG Fa-quan, JIA Li, MU Xiao-dong

(*Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: Aluminum nitride (AlN) thin films have extensively application in mechanical, optical and acoustical fields. It is of great importance to study correlation of properties of aluminum nitride thin films with deposition conditions. Aluminum nitride thin films have been deposited onto a silicon (001) substrate by a mediate frequency pulsed magnetron sputtering of a pure Al target using different gas (Ar, N₂) mixtures at fixed other conditions. The properties of morphology, microstructure, thickness and index of refractory of aluminum nitride thin films were investigated by X-ray diffractometry (XRD), atomic force microscopic (AFM), ellipse-polarize spectrophotometer. The surface morphology, index of refractory and deposition rate was found to depend distinctively upon the different nitrogen matter flow ratio conditions. The nitrogen matter flow ratio changes deposition ratio of aluminum nitride thin films at fixed other conditions. Moreover, the morphology, microstructure and index of refractory of films show transition with this operation. The effect of the nitrogen matter flow ratio on the properties of films was analyzed form experimental results and surface dynamics.

Key words: aluminum nitride; morphology; index of refractory; magnetron sputtering