## 中频磁控反应溅射 AIN 薄膜及微观结构研究\*

## 陈 勇 ,袁军林 ,段 丽 ,杨 雄 ,翁卫祥 ,郭太良

(福州大学物理与信息工程学院,福建 福州 350002)

摘 要:采用中频磁控反应溅射工艺进行了氮化铝薄膜的制备,对沉积速率、晶体结构和表面形貌与氮 气流量和溅射功率之间的变化关系进行了研究。结果表明,通过调节 N<sub>2</sub> 流量和溅射功率选择性地获得非 晶态和沿着 c 轴方向择优生长的晶态 AIN 薄膜。在化合物沉积模式下,增加溅射功率和增加反应气体流 量均有利于获得非晶态 AIN 薄膜,并且减小薄膜表面粗糙度,获得光滑的 AIN 薄膜,并采用薄膜生长原理 对这种现象进行了解释。 关键词:中频磁控反应溅射;氮化铝薄膜;沉积速率;晶体结构;表面粗糙度

中图分类号:TB43;0484 文献标识码:A 文章编号:1002-0322(2010)01-0034-05

## AlN films deposited by MF reactive magnetron sputtering and its microstructure

CHEN Yong, YUAN Jun-lin, DUAN Li, YANG Xiong, WENG Wei-xiang, GUO Tai-liang

(School of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract :Aluminum nitride (AlN) films were depodited by medium-frequentcy reactive magnetron sputtering process, and the relationships between deposition rate, surface morphology, crystalline structure and process parameters, eg.,  $N_2$  flowrate and sputtering power, were studied. It was found that the amorphous AlN films and crystalline AlN films available to preferential growth along C-axis can both be selectively obtained via readjusting the flowrate of  $N_2$  and sputtering power. With the compound AlN depostied through reactive magnetron sputtering, the rsults showed that the increase in both  $N_2$  flowrate and sputtering power is beneficial to the deposition of amorphous AlN thin films with their surface roughness reduced then smoothened. Such results is interpreted in the perspective of the growth principle of thin films.

Key words :MF reactive magnetron sputtering ;AIN thin film; deposition rate ; crystal structure ; surface roughness

氮化铝(Aluminum Nitride,AIN)是一种具有 纤锌矿结构的 -V族宽带隙半导体( $E_g$ =6.2 eV), 具有很多优异的特性<sup>[1-2]</sup>,例如化学稳定性高、热 传导率高、机械强度高、电绝缘性能佳、热膨胀系 数低等,在很多领域都有应用。例如,可作为大功 率半导体器件的绝缘基片<sup>[3]</sup>。

在大面积玻璃基片上制备 AIN 薄膜的方法 有化学气相沉积法、真空蒸镀、射频磁控溅射和 反应磁控溅射等方法<sup>[4-5]</sup>。大面积基片的化学气相 沉积系统昂贵;真空蒸镀方法由于沉积的原子能 量低,薄膜中含有较多的微观缺陷;射频溅射 AIN 陶瓷靶材沉积 AIN 膜的沉积速率太低。以金 属 AI 为靶材,进行中频反应溅射能够实现大面积 AIN 薄膜的制备<sup>[6]</sup>,具有很多优点<sup>[7-8]</sup>:①克服 靶面打火现象,提高薄膜质量;②克服"阳极消失"现象;③使用中频电源,能够实现电路的简单 连接,而且避免对人体有害的电磁波泄漏;④能够通过对镀膜参数的调节,优化薄膜质量。

国内外已经有较多利用反应溅射制备 AIN 薄膜的报道。胡利民<sup>[9]</sup>等采用射频磁控溅射制备 AIN 薄膜,研究了其绝缘特性,但是射频反应溅 射沉积速率比较慢;董浩<sup>[10]</sup>等利用中频脉冲反应 溅射制备了 AIN 薄膜。但是很少有人对中频磁控 溅射制备 AIN 薄膜的进行研究。此外,对于反应

收稿日期:2009-06-25

作者简介:陈勇(1983-),男,陕西省汉中市洋县人,硕士生。 联系人:郭太良,研究员

<sup>\*</sup> 基金项目:国家"863"计划重大专项(2008AA03A313);福州大学博士基金(No. 826768);福建省教育厅资助项目 (JA09017);福建省教育厅资助项目(No. JA09003)。

溅射中溅射功率和反应气体流量对 AIN 薄膜晶体结构和微观结构的影响也研究较少。本文采用中频磁控反应溅射制备 AIN 薄膜,对不同溅射功率和 N<sub>2</sub> 流量对薄膜沉积速率、晶体结构及表面微观结构的影响进行了系统研究,发现通过调节溅射功率和 N<sub>2</sub> 流量能够实现晶态和非晶态 AIN 薄膜的可控生长。

## 1 实验及测试方法

中频反应溅射是在 JPGD-1200 型磁控溅射 镀膜系统(北京仪器厂)上进行的。两块孪生 Al 靶材纯度为 99.9%, 靶面尺寸为 600× 120 mm, 靶与基片间的距离为 12 cm。采用德国 Huettinger 公司的 TIG20/100PSC 中频电源,最大输出功率可 达 20 kW。以 Ar (99.999%)为溅射气体,N<sub>2</sub> (99.999%)为反应气体,气体的流量通过质量流 量计(北京建中机器厂)控制。采用深圳和科达超 声设备有限公司 HKD-14732 超声清洗机进行玻 璃基片的超声清洗。基片在 130℃下烘烤半小时 后,先进行 15 min 的预溅射,然后充入一定量的 N<sub>2</sub>,可以看到辉光颜色由粉色变成橘红色,说明 已经进入了化合物溅射模式。将基片正向对准靶 面溅射镀膜,20 min 后停止溅射并自然冷却。

采用 Veeco 公司 Dektek 6 M 台阶仪测量 AIN 薄膜的厚度;采用 Philips X'Pert Pro X 射线 衍射仪分析薄膜晶体结构;采用本原纳米仪器 公司的 CSPM3000 型原子力显微镜及其图像分 析软件 Imager4.0 对制备的薄膜进行表面微观结 构分析。

## 2 实验结果与分析

#### 2.1 反应溅射迟滞回线分析

如果在反应溅射的过程中采用质量流量计 来控制反应气体流量,容易出现沉积速率、靶电 压与反应气体流量之间的迟滞现象<sup>[10-11]</sup>。反应溅 射的迟滞回线特征与薄膜的化学组成、微观结 构、沉积速率和性能之间存在密切关系。因此在 研究溅射功率和反应气体流量对 AIN 薄膜微观 结构的影响之前,研究了本反应溅射体系中靶电 压与 N<sub>2</sub> 流量之间的迟滞回线关系(图 1)。溅射功 率采用 6 kW, Ar 流量确定为 160 sccm。

从图 1 可以看到,随着 N<sub>2</sub> 气体流量从 0 sccm 逐渐增加到 35 sccm 之前(A→B), 靶电压从 468 V 逐渐降低到 454 V, 对应于溅射靶表面为金属态, 沉积的薄膜中含有大量金属态的 Al 原子  $N_2$  流量 在 35~40 sccm 之间(B→C)靶电压从 454 V 急剧 降低到了 360 V,这个阶段对应于反应溅射的过渡 态模式 ;N<sub>2</sub> 流量继续增加(C→D),靶电压呈现缓慢 的下降 ,表明溅射靶表面生成了稳定的 AIN 层 ,反 应溅射处于化合物模式。而随着 N<sub>2</sub> 气体流量开 始减少,反应溅射从化合物模式回到金属模式, 过渡态(E→F)对应的 N<sub>2</sub> 流量为 20~25 sccm。因 此,为了获得透明的 AIN 薄膜,必须确保 N<sub>2</sub> 流量 在 40 sccm 以上。



图 1 反应溅射过程中靶电压与 N<sub>2</sub>流量之间的迟滞曲线 Fig.1 Hysteresis of target voltage vs. N<sub>2</sub> flowrate during reactive magnetron sputtering

 2.2 溅射气压和功率对 AIN 薄膜沉积速率的影响 溅射功率和反应气体 N<sub>2</sub> 流量对沉积速率的 影响在图 2 中清楚地表现出来,其中 Ar 的流量 均为 160 sccm。

首先看  $N_2$  流量的影响(图 2(a)),此时溅射功 率为 6 kW。在  $N_2$  流量变化过程中,沉积速率呈现 反应溅射中三种不同的变化状态。当  $N_2$  流量在 0~35 sccm 之间时,沉积速率在 80~100 nm/min 之 间,与纯 Al 的沉积速率类似;当  $N_2$  流量在 35~ 40 sccm 之间时,沉积速率急剧下降到 32 nm/min;  $N_2$  流量超过 40 sccm 后,速率下降趋于平缓,沉 积速率在 10~30 nm/min 之间,对应于靶面全部 为氮化物时的沉积速率。



功率之间的关系 Siz 2 December of description and a N Generative and a sector

Fig.2 Dependence of deposition rate on N<sub>2</sub> flowrate(a) and on sputtering power(b) 除了靶面状态之外,溅射功率也是沉积速率 的重要影响因素。溅射功率越大,形成的Ar<sup>+</sup> 溅射 离子数量和能量都增加,从靶面上轰击出来的Al 原子也相应增加。图2(b)是中频溅射功率与薄 膜沉积速率之间的关系曲线,N<sub>2</sub>流量为60 sccm。 随着功率的增大,靶面的溅射电流和自偏压都 会升高,AlN的沉积速率呈现较快增长。溅射功 率为1 kW时,沉积速率约为4.4 nm/min,而功 率为5 kW时沉积速率增加到了28 nm/min;功 率增加到6 kW,沉积速率未有明显变化,为 28.5 nm/min。如果表面溅射Ar<sup>+</sup>的能量超过了一 个阈值,可能在靶面上发生离子的注入效应,反 而降低了溅射产率,不利于沉积速率的提高。

## 2.3 溅射气压和功率对 AIN 薄膜晶体结构的影响

图 3 为反应溅射中 N<sub>2</sub> 流量和溅射功率对 AlN 薄膜晶体结构影响的 XRD 研究结果, Ar 流 量为 160 sccm。在图中纤锌矿结构 AIN 的标准衍 射峰位置(JCPDS 25-1133)已经标出。首先确定 溅射功率为6 kW, 看 N<sub>2</sub> 流量的影响(图 3)。N<sub>2</sub> 流量较小时(例如 30 sccm),根据图 1 可知溅射 处于金属态模式,得到的薄膜中包含着大量的金 属态 Al 原子,薄膜呈现非晶态结构;当 N<sub>2</sub>流量 大于过渡点后,沉积的薄膜为非晶态 AIN 薄膜。 说明 N<sub>2</sub> 流量对于非晶态的 AIN 薄膜有一定影 响。当 N<sub>2</sub>流量较小时(例如 40 sccm 和 50 sccm), 制备的 AIN 薄膜 XRD 图中出现了微弱的纤锌矿 结构 AIN 特征衍射峰,在 33.08°、35.58°、 37.76 ° 和 59.64 ° 处微弱的衍射峰分别对应于 纤锌矿结构 AIN 的(100)、(002)、(101)和(110) 晶面,证明非晶态 AIN 薄膜中包含了微小的 AIN 纳米晶体,这种没有择优取向的纳米晶粒分散在 非晶态的 AlN 基体中。



图 3 不同 N<sub>2</sub>流量和溅射功率条件下制备得到 AIN 薄膜的 XRD 图 Fig.3 XRD patterns of AIN films deposited with different N<sub>2</sub> flowrates and sputtering power

在恒定的 N<sub>2</sub> 流量下, 溅射功率会影响 AIN 的晶态结构。从图 3 中可以看出, N<sub>2</sub> 流量为 60 sccm 的情况下, 溅射功率为 6 kW 时所得 到的 AIN 呈现非晶态,然而溅射功率较小情况 下(2 kW 和 4 kW),得到的 AIN 薄膜呈现结 晶态,薄膜沿着纤锌矿 AIN 的 c 轴方向择优生 长。

依据薄膜生长理论14],如果要形成结晶态薄 膜,要求沉积原子在薄膜上有足够的迁移运动时 间以达到能量最低的位置。入射到基片上的颗粒 能量愈大,在基片上迁移运动的时间和迁移路程 就越长,颗粒就越有机会到达能量最低的位置 点;入射的粒子流量越小,基片上迁移运动的颗 粒越不容易在到达能量最低位置前与其他的入 射粒子结合成核,因此粒子到达能量最低位置的 几率也越大。所以,为了形成晶态薄膜,要求入射 粒子能量较高而且沉积速率较小。在同等溅射功 率下,增加N。流量会使得溅射出来的粒子与气 体分子碰撞的几率增加,导致粒子能量的损失, 因此高 N₂ 流量下制备的 AIN 薄膜倾向于形成非 晶态结构。另一方面,N。流量确定时,以溅射功率 (2 kW 和 4 kW) 沉积薄膜 ,Ar<sup>+</sup> 的数量和能量均 较小,溅射出来的沉积粒子的流量小,使得大部 分粒子在基片运动到能量最低的位置之前,不会 与另外的沉积粒子碰撞成核,所以沉积的粒子能 够以有序的方式在基片上形成能量状态较低的 晶态 AIN 薄膜。晶态和非晶态 AIN 薄膜在各种物 理性质上具有明显的差异,所以通过调节反应气 体流量和溅射功率来对 AIN 薄膜的晶态结构进 行有效控制,这种方法对于不同领域中 AIN 薄膜 的应用具有较大的借鉴意义。

2.4 溅射气压和功率对 AIN 薄膜表面形貌的影响

AIN 薄膜的表面形貌(例如颗粒尺寸和粗 糙度)对于 AIN 的物理性能有重要影响,因此 有必要研究溅射气压和功率对 AIN 薄膜表面微 观结构(颗粒尺寸和粗糙度)的影响。采用原子 力显微镜(AFM)获得不同溅射气压和溅射功率 之下得到的 AIN 薄膜表面形貌(图 4 和图 5), 并进一步分析获得颗粒尺寸和表面粗糙度信 息(表 1)。

当溅射功率恒定(6 kW)时反应气体流量对 薄膜表面形貌的影响,如图 4 所示。从(a)到(f) 依次对应于  $N_2$  流量为 0 sccm、20 sccm、30 sccm、 40 sccm、50 sccm 和 60 sccm。可以看到,不通入  $N_2$ 时,体现出纯 Al 的沉积行为,沉积速率高,表 面粗糙度大;少量通入  $N_2$ 时(20 sccm)时对应于 缺 N 的非晶态 AlN 沉积,包含有大量的金属态 Al 原子,薄膜表面粗糙度大幅度下降;而进一步 增加  $N_2$  流量,使得沉积完全进入化合物模式,得 到的 AIN 薄膜表面粗糙度随着  $N_2$  流量增加逐步 减小。图 5 为  $N_2$  流量恒定为 60 sccm 时,不同功率 对薄膜表面形貌的影响,从(a)到(f)依次对应于 功率为 1 kW、2 kW、3 kW、4 kW、5 kW 和 6 kW。 从图中可以看出,在固定的  $N_2$  流量之下,增加溅 射功率使的 AIN 薄膜表面粗糙度下降。



图 4 不同 N<sub>2</sub> 流量下制备的 AIN 薄膜 AFM 图 Fig.4 AFM images of AIN films deposited at different N<sub>2</sub> flowrates



图 5 不同功率下制备的 AIN 的 AFM 图 Fig.5 AFM images of AIN films daposited under different sputtering power

表面粗糙度变化的原因与 2.3 节中的晶态结构变化行为类似。固定溅射功率为 6 kW 的情况下增加 N<sub>2</sub> 流量,或者固定 N<sub>2</sub> 流量时增加溅射功率,都使得 AIN 薄膜倾向于形成非晶态结构,使得沉积原子不容易在基片上的某些位置形成优先生长的区域。

- 表 1 不同功率和 N<sub>2</sub> 流量下制备得到的 AIN 薄膜表面 粗糙度和颗粒大小
- Table 1Roughness and particle sizes of AlN films depositedwith different  $N_2$  flowrates and sputtering power

制备条件(功	粗糙度	颗粒大	制备条件(功	粗糙度	颗粒大
率和 N <sub>2</sub> 流量)	(nm)	小(nm)	率和 N <sub>2</sub> 流量)	(nm)	小(nm)
6kW, 0sccm	2.57	121	1kW, 60sccm	0.833	166
6kW, 20sccm	1.01	129	2kW, 60sccm	0.503	109
6kW, 30sccm	0.551	163	3kW, 60sccm	0.411	106
6kW, 40sccm	0.417	116	4kW, 60sccm	0.347	100
6kW, 50sccm	0.380	96	5kW, 60sccm	0.294	118
6kW, 60sccm	0.263	107	6kW, 60sccm	0.263	107

## 3 结论

本文采用中频反应溅射制备了 AIN 薄膜,研 究了功率和 N<sub>2</sub> 流量对沉积速率、晶体结构和表 面形貌的影响,观测到了 AIN 薄膜的晶态和非晶 态转变行为。在化合物溅射模式下,增加溅射功 率和提高 N<sub>2</sub> 流量,均有利于获得非晶态 AIN 薄 膜;反之,有利于获得晶态 AIN 薄膜。此外,增加 溅射功率和增加 N<sub>2</sub> 流量都能够减小薄膜表面粗 糙度,获得光滑的 AIN 薄膜。通过调节反应溅射 功率和 N<sub>2</sub> 流量,能够对 AIN 薄膜的晶体结构和 表面微观结构进行有效控制,对于 AIN 薄膜在不 同领域中的应用具有较大的参考价值。

## 参考文献

- Pantojas V M, Otano-Rivera W et al. Statistical analysis of the effect of deposition parameters on the preferred orientation of sputtered AIN thin films [J]. Thin Solid Films, 2005, 492: 118-123.
- [2] An Z H, Men C L, Xu Z K et al. Electrical properties of A1N thin films prepared by ion beam enhanced deposition [J].Surface&Coatings Technology,2005,196: 130-134.
- [3] 董浩,刘传胜,付强,等.中频脉冲磁控溅射制备氮化铝薄膜[J].武汉大学学报,2002,48(3):339-342.
- [4] Oliveira I C, Grigorov K Cz et al. High textured A1N thin films grown by RF magnetron sputtering; composition, structure, morphology and hardness [J].Vacuun, 2004, 75: 331-338.
- [5] Igor V Svadkovski, Dmitriy A Golosov, Sergey MZavatskiy, et al.Optical and Mechanical Properties of AIN Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering [J]. Journal of Xi'an Institute of Technolo-gy,2006,26 (3): 237.
- [6] 胡利民,周继承.AIN 薄膜的制备与绝缘性能研究[J].武汉理工大学学报,2008,30(1):17-20.

· 38 ·

[/] 木苷燕,木首,幽拴反应减别 AIN 海膜元子性能研究 [11] 吊大海,反应幽拴减别上乙中的滞后效应研究[J].具					
[J].衣闻汉本,2008,37(1):17-18. [2] 陈珠 彭克才 中场磁位后应减时制名环其复化织莱。 [12] 许小红 光海顺 张宫强 签 复化织莱腊结构和表面					
[8] 陈瑛,彭后才,中姚徽拴及应溅射制备砫奉剡化钻海 [12] 计小红,武海顺,张备强 ,守.剡化钻海族结构和农面 腊[1] 西化士学学报 2008 27(1):20 21					
族[J].四半八子子孤,2008,27(1):30-31.					
[9] 叶小红,武海顺,张备强,守.及四旗别前笛 AIN 海族中 394-397. 湿和速率的理究 [1] 孫右全尾材料上工程 2002 21 [12] Famin A. A. Aldematar V. et al. Mometran Southering					
加标选率的研究 [J]. 佈育並属初科与工程,2002,51 [15] Formin A A, Akimator V et al. Wagner on Sputtering					
(3).209-211. System Stabilisation for Figure 1101 日本 第一次 日本 新春 王山田 日刊 描述 With 副中 Films [11] Vacuum 1008 40(2):247 251					
[10] 产金银,工版田,里树木.工业用已至做压减剂轧电 「IIIIS[J]. Vacuulii. 1996, 49(3).247-231. 酒后娉控制的研究[J] 直容 2006 43(1):30_32 [14] 早白勒 王氏 蒲曂生长[M] 北古 税学出版社 2001					
***************************************					
中国真空学会第七届(2009~2014年)常务理事					
(2009年11月28日厦门)					
卜忍安 马国欣 巴德纯 王西龙 王保平 王德苗 田修波 刘 锋 刘卫国 刘濮鲲 孙 云					
孙 凯  许  生  许宁生  闫荣鑫  张  群  张永明  李争显 李言荣  李德杰  杨勤劳  沈先锋					
当加东苏原 邱家稳 邵公田 陈 加 陈长琦 林 红 罗 毅 罗崇泰 侯建国 胡 征					
谷口为 殷立新 陶 梦 高波钧 曹则贤 黄 毅 彭 平 彭练矛 事讲德 董振招 韩建华					
中国支命党会代表二十国任会山王封海					
中国具空字会成立二十周年突出贡献奖					
(2009年11月28日厦门)					
巴德纯 方莉莉 王西龙 王孝珍 王怡德 王树理 刘炳坤 刘鸿飞 孙企达  江 南 达道安					
吴怀权 吴锦雷 杨乃恒 周思平 范垂祯 范毓 <mark>殿 姜美仓 姜燮昌 查良镇 费渭南 唐景远</mark>					
席光康 袁 磊  陶 梦 高本辉 高鸿钧 曹辉玲 黄 毅 黄本诚 黄光周 黄运添 彭 平					
惠进德 董 镛  董元昌 董振超 蒋迪奎 韩阶平 韩建华 靳 毅 谭 宁 潘 峰 薛增泉					
(下回具工子云小公主)					
***************************************					

# 《真空科学技术》丛书中的六册已通过专家评审

由兰州物理研究所牵头编撰的《真空科学技术》丛书共 16 册,以达道安研究员为主编、张伟文研究员、杨乃恒教授、邱家稳研究员为副主编的丛书编委会,按 2009 年的进度,对其中《空间真空科学技术》(作者:达道安、杨亚天)、《纳 米科技基础》(作者:薛增泉)、《真空技术基础》(作者:<u>王欲知</u>)、《真空镀膜》(作者:<u>李云奇</u>)、《真空干燥》(作者:徐成 海)、《真空技术常用数据》(作者:崔遂先、谈治信等)六本书已通过专家评审。专家们对评审的六本书给予高度的评 价。认为这些书籍内容丰富、理论性强、有创新性和具有很高的使用价值。

专家评审过的这些书中新增加内容很多。《空间真空科学技术》全书共分六章(约 30 万字),内容丰富,书的结构严 密紧凑。先综述了宇宙空间真空的特性,描述了行星(月球、火星)表面真空环境、极高真空气体压力的表述及空间气体 分子运动论的研究方法;详述了极高真空获得技术(包括空间真空科学技术中的压力测量),介绍了近地球轨道的极高 真空获得技术的一系列问题;最后,详细阐述了作者发展的宇宙空间行星大气分子分布律、行星大气方程及逃逸率、行 星际大气密度分布的计算、地球和金星大气寿命的计算、火星大气中水汽的逃逸率、月球表面上水存在性的分析计算 等。把真空科学从地面真空发展到空间真空,该书有创新、在理论上有突破。

《纳米科技基础》共分六章(40万字),从纳米技术概念入手,阐明了纳米基础理论、纳米材料制备及应用。强调该学科虽是 独立学科,但与真空科技有密切关系,该书丰富了真空科学技术的内函,该书内容丰富、系统性强、图文并茂、阅读性强。

其余的 4 本书,如《真空镀膜》、《真空技术基础》分别是著名真空专家<u>李云奇</u>教授和<u>王欲知</u>教授的著作;《真空干燥》综述 了我国在真空干燥领域里的最新科技成果;《真空技术常用数据》反映了当代真空技术常用数据图表,内容丰富、实用性强。

当前,丛书编辑部正准备将六本书交出版社印刷,预计2010年下半年出版。感谢全国广大读者几年来对我们工作的大力支持,并欢迎大家多提宝贵意见和建议。

(谈治信 供稿)