

电子回旋共振等离子体辅助脉冲式 沉积氧化铝薄膜的研究

桑利军 张跃飞 陈强* 李兴存

(北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室 北京 102600)

Growth of Al₂O₃ Films by Pulsed Electron Cyclotron Resonance Plasma Deposition

Sang Lijun, Zhang Yuefei, Chen Qiang*, Li Xingcun

(Key Laboratory of Beijing for Graphic & Packaging Material and Technology, Beijing Institute of
Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract The Al₂O₃ films were grown by pulsed electron cyclotron resonance plasma deposition at room temperature on Si substrates with trimethylaluminum and oxygen as the precursor and oxidant, respectively. The impacts of film growth conditions on the quality of the film were studied. The microstructures and stoichiometries of the films were characterized with X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and high resolution transmission electron microscopy. The results show that the fairly smooth, compact Al₂O₃ films with a thickness of 80 nm are amorphous. The sharp interface of the Al₂O₃ film and Si substrate was found to be well-defined.

Keywords Electron cyclotron resonance, Atomic layer deposition, TMA, Al₂O₃

摘要 采用自行设计和加工的微波电子回旋共振装置、进气系统和工艺程序,以三甲基铝为前驱体,氧气为氧化剂,HF处理过的单晶硅片为基片,在无任何外加加热条件下进行原子层沉积氧化铝薄膜的实验研究。利用X射线衍射、X射线光电子能谱、扫描电子显微镜、原子力显微镜、高分辨率透射电子显微镜等分析手段对薄膜进行了化学成分和微观结构的表征。结果表明,制备的氧化铝薄膜为非晶态结构,薄膜的表面非常光滑平整。薄膜的截面微观结构图像显示,薄膜厚度大约为80 nm,界面清晰,按照周期数和层数线形生长规律进行生长。

关键词 电子回旋共振 原子层沉积 三甲基铝 氧化铝

中图分类号:TB43, TB74 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1672-7126.2010.03.16

Al₂O₃ 薄膜具有很多优异的物理性能和化学性能,如:较高的介电常数、高热导率、抗辐照损伤能力强、抗碱离子渗透能力强以及在很宽的波长范围内透明。因此,Al₂O₃ 薄膜被广泛地应用于微电子器件、电致发光器件、光波导器件以及抗腐蚀涂层等众多领域。尤其在微电子器件中,Al₂O₃ 由于具有较大的介电常数、与Si接触有较大的能带偏移等优点,是取代SiO₂ 作为栅介质的有竞争力的材料之一^[1]。另外,Al₂O₃ 薄膜作为钝化层和防扩散阻挡层的应用也越来越受到重视,有机太阳能电池的封装、食品包装等领域的应用都是利用了Al₂O₃ 薄膜优良的阻隔

性能^[2]。通常有很多薄膜制备技术可以制备Al₂O₃ 薄膜,如:磁控反应溅射、分子束外延(MBE)、溶胶凝胶(sol-gel)、离子束沉积、化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD)等^[3-8]。其中,在上述方法中只有ALD技术可以精确的控制膜厚,制备保形性良好的薄膜。

ALD技术是一种把用于反应的分子源重复脉冲式地覆盖于衬底表面,周期性地生长薄膜的工艺。在分子源脉冲的间隔,用一种惰性气体把多余的反应源以及反应生成的副产物吹洗出反应腔。ALD生长薄膜具有许多潜在的优点:薄膜的组成和厚度能够达到

收稿日期:2009-06-08

*联系人:Tel:(010)60261099;E-mail:lppmchenqiang@hotmail.com

原子级控制,在大面积范围内保持薄膜厚度的均匀性,具有良好的台阶覆盖性能,可以得到清晰的界面,因此,ALD技术是一种很有发展前景的薄膜制备方法^[9-11]。

目前国内外关于利用ALD技术沉积 Al_2O_3 薄膜的报道也越来越多,且大多采用CVD技术,如Seong Keun Kim等^[12]利用化学气相ALD技术在400的条件下,以三甲基铝和臭氧为单体制备了 Al_2O_3 薄膜;Seung-Chul Ha等^[13]也报道了在350的沉积温度下利用ALD技术在Si基底上制备了 Al_2O_3 薄膜。可以发现,目前利用ALD沉积 Al_2O_3 薄膜的基底温度一般都要加热在200~400之间,这限制了该技术在其它需要较低沉积温度要求方面的应用,例如制备柔性有机衬底的OLED器件的封装材料等,因此寻找一种新的ALD试验工艺,来降低其沉积温度就变得非常重要和有意义。本实验就是从这个目的出发,采用微波电子回旋共振(ECR)等离子体发生装置,在ECR等离子体的气氛中,以三甲基铝(TMA)为前躯体,氧气为氧化剂,在环境沉积温度(25~40)下进行了ALD Al_2O_3 薄膜,并通过各种测试手段对薄膜进行了成分和结构的表征与分析。

1 实验

1.1 Al_2O_3 薄膜样品的制备

实验所采用的自行设计加工的装置由三部分组成:微波ECR放电系统、进气系统、可编程序控系统(PLC)。其中的微波ECR装置为等离子体发生源,用来提供薄膜沉积的等离子气氛。各路气源的运输通过由PLC进行控制的进气系统实现。通过PLC可以进行程序编写,对各路气源的进气时间、进气顺序和沉积周期进行参数设定,实现试验程序的自动运行,达到了ALD技术所需要的可控交替脉冲进气方式的要求。选用Si片作为基片,在使用前,采用稀释的HF清洗Si片表面,以除去表面的氧化层^[14]。TMA源瓶置于恒温水浴槽内进行20恒温,使之保持恒定的饱和蒸气压。一个生长周期包括以下连续的四步: TMA在高纯Ar(>99.999%)的携带下脉冲进入沉积室,脉冲时间为4s; Ar吹洗,吹洗时间为10s; 氧气脉冲进入沉积室,脉冲时间为8s; Ar再吹洗,吹洗时间10s。薄膜的厚度由沉积周期来进行控制,通过加载在基台上的Pt-Rh热电偶装置进行温度测量和控制,沉积温度为25~40,沉积周期设定为300。

1.2 薄膜的特性表征

沉积薄膜的结晶状态通过X射线衍射(XRD)(日本Rigaku)来判断;化学成分和化学键态的分析在X射线光电子能谱仪(XPS)(MKII,英国VG)上进行,以AlK为1486.6eV辐射为发射源,所有元素的结合能均以污染碳的 $\text{C}1s$ (284.6eV)谱线作为内标校正样品的荷电效应; Al_2O_3 薄膜的表面形貌通过扫描电子显微镜(SEM,S-4800,日本日立)和原子力显微镜(AFM,CSPM5000,纳米本原)进行表征。其中AFM的工作模式为接触式;利用高分辨率透射电镜(HRTEM,JEM-2010F,日本JEOL)对样品的截面进行了微观结构的表征。

2 实验结果与讨论

2.1 晶态、化学结构与成分表征

通过对薄膜进行XRD测试,结果显示没有出现 Al_2O_3 的任何结晶态的衍射峰,这就表明在如此低的沉积温度下,生长的薄膜是以非晶态方式存在^[15]。一般来说,在较低的沉积温度(小于400)下,制备的 Al_2O_3 薄膜为均一的无定型态结构^[16]。只有在高温,或高温再退火处理(大于800),才能得到相关的晶态结构。

图1显示的是薄膜的XPS谱图,谱图给出了C、O、Al三种元素的结合能,说明薄膜中含有这三种化学成分,其中薄膜中的C成分来自反应源TMA。在74.1和119eV处分别出现了 $\text{Al}2p$ 和 $\text{Al}2s$ 的光电子峰,这和NIST X射线光电子能谱数据库中的数据($\text{Al}2p$ 为74.3eV, $\text{Al}2s$ 为119.2eV)非常接近,可以确定 Al_2O_3 的形成^[16]。根据Al、O元素的结合能谱,通过计算其峰面积,得到薄膜中Al和O的相对原子个数比为1.97:3,非常接近 Al_2O_3 的标准成分。

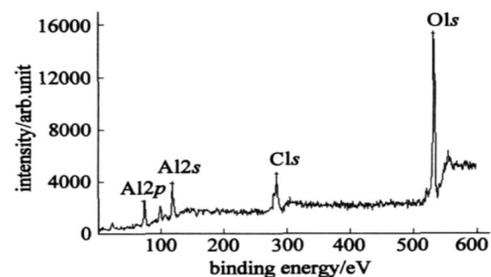


图1 ALD沉积的 Al_2O_3 薄膜的XPS谱图

Fig. 1 XPS spectrum of the as-deposited Al_2O_3 film

2.2 薄膜的微观表面形貌分析

图 2 是 Al_2O_3 薄膜的 SEM 和 AFM 图像。SEM 图像显示,薄膜的表面非常光滑平整、均匀致密,具有卓越的同性和大面积的均匀性。其中图(a)中出现的较大的光环,是由于在测试过程中电子束长时间溅射的结果。从 AFM 图像可以看到,薄膜表面的球形纳米颗粒非常微小,并且十分的均匀,这和 SEM 图像的结果非常吻合。通过 AFM 图像测得薄膜的表面粗糙度只有 0.4 nm,这比脉冲激光沉积、CVD 和 MBE 沉积得到的薄膜的粗糙度都要小^[17-19],这充分显示了 ALD 技术在制备高保形性和均一性薄膜方面的优势。

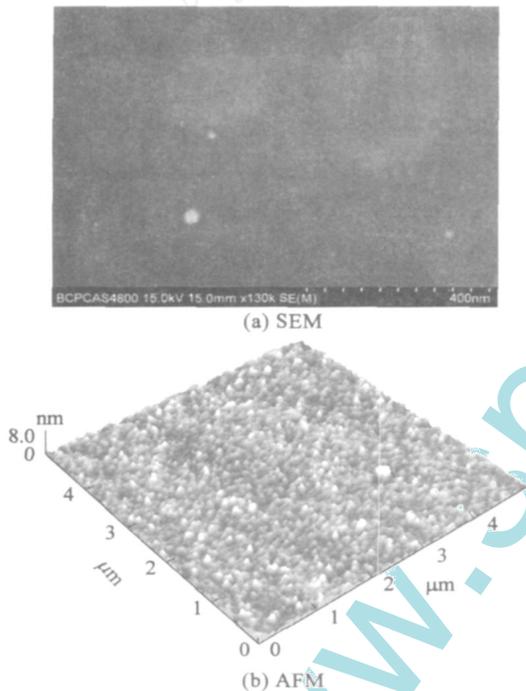


图 2 Al_2O_3 薄膜的表面形貌图像

Fig. 2 The surface morphology images of as-deposited Al_2O_3 films

2.3 薄膜的微观结构表征

为了观察 Al_2O_3 薄膜的截面结构,制备了一个截面样品,利用 HRTEM 详细研究,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以清晰地看到所制样品的截面微观结构,基片-薄膜界面之间非常的清楚,分为三层: Al_2O_3 、 SiO_2 、Si 基片,其中 Al_2O_3 层的厚度大约为 80 nm,由此可以计算出沉积速率大约为 0.26 nm/cycle,和氧化铝的原子尺寸 0.214 nm 接近。图 3(b)为进一步放大的图像,从图中可以看到, Al_2O_3 层

为无定形态,膜层非常致密均匀。在 Al_2O_3 层和 Si 基体之间有一个较薄的界面层,是 HF 清洗 Si 基体处理后遗留在 Si 基体表面的 SiO_2 或是在薄膜沉积过程中形成的 SiO_2 界面层^[20]。

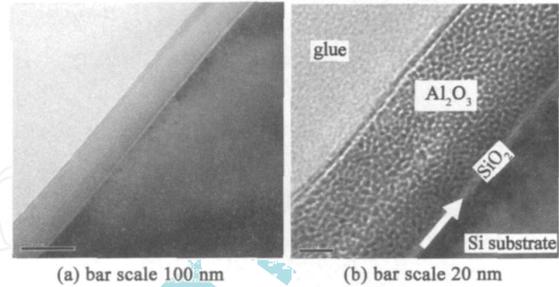


图 3 Al_2O_3 薄膜的截面 HRTEM 图像

Fig. 3 Cross-sectional HRTEM images of the as-deposited Al_2O_3 films

3 结论

利用微波 ECR 装置为等离子体源,在没有任何外加加热条件下进行 ALD Al_2O_3 薄膜的实验。测试结果表明,所制备的薄膜为非晶,化学成分配比接近理论 Al_2O_3 ,薄膜表面非常光滑平整致密,表面粗糙度小于 0.4 nm。通过截面显微观察,制备的薄膜厚度大约为 80 nm,沉积速率大约为 0.26 nm/cycle,接近按氧化铝的原子尺寸 0.214 nm 生长的线形关系。界面清晰,说明薄膜质量较高。因此证明,利用此实验工艺,可以在接近室温的沉积温度下进行原子层生长质量优良的 Al_2O_3 薄膜。

参 考 文 献

- [1] Wilk G D,Wallance R M,Anthony J M. J Appl Phys[J], 2001,89(10):5243-5275
- [2] Sang Hee Ko Park,Jiyoung Oh,Chi-Sun Hwang,et al. ETRI Journal[J],2005,27(5):545-550
- [3] Kohara T,Tamagaki H,Ikari Y,et al. Surf Coat Technol[J], 2004,185(2-3):166-171
- [4] Serna R,Jimenez de Castro M,Chaos J A,et al. Appl Phys Lett[J],1999,75(26):4073-4075
- [5] Zborowski J T,Golding T D,Forrest R L,et al. J Vac Sci Technol B[J],1998,16(3):1451-1455
- [6] Whangbo S W,Choi Y K,Chung K B,et al. J Vac Sci Technol A[J],2001,19(2):410-413
- [7] Klein T M,Niu D,Epling W S,et al. Appl Phys Lett[J], 1999,75(25):4001-4003
- [8] Belkind A,Freilich A,Scholl R. Surf Coat Technol[J],1998,

- 558:108 - 109
- [9] Ott A W ,Klaus J W ,Johnson J M ,et al. Thin Solid Films[J] , 1997 ,292 :135 - 138
- [10] Ishida M , Katakabe I , Nakamura T ,et al. Appl Phys Lett [J] ,1988 ,52 :1326 - 1328
- [11] Sawada K ,Ishida M ,Nakamura T ,et al. Appl Phys Lett[J] , 1988 ,52 :1672 - 1674
- [12] Langereis E ,Creatore M ,Heil S B S ,et al. Appl Phys Lett [J] ,2006 ,89 :081915
- [13] Seung-Chul Ha , Eunsuk Choi , Soo-Hyun Kim , et al. Thin Solid Films[J] ,2005 ,476 :252 - 257
- [14] Gotoh M ,Sudoh K ,Itoh H ,et al. Appl Phys Lett [J] ,2002 , 81 (3) :430 - 432
- [15] Meyer D C ,Levin A A ,Pauffler P ,et al. Thin Solid Films [J] ,2005 ,489 :5 - 16
- [16] Zhang L ,Jiang H C ,Liu C ,et al. J Phys D :Appl Phys[J] , 2007 ,40 :3707 - 3713
- [17] Chen L ,Chen Z Q ,Shang X Z ,et al. Solid State Commun [J] ,2006 ,137 :561 - 564
- [18] Kobayashi N P ,Gallinata C S ,Poblenza C ,et al. Appl Phys Lett [J] ,1998 ,73 :1553 - 1555
- [19] Corriona A ,Wu F ,Matesa T ,et al. J Cryst Growth [J] ,2006 , 289 :587 - 589
- [20] Hoex B ,Heil S B S ,Langereis E ,et al. Appl Phys Lett [J] , 2006 ,89 :042112

www.cnki.net

www.spm.com.cn