

氮化铝薄膜的低温沉积*

孙 剑¹ 吴嘉达¹ 应质峰¹ 施 维¹ 凌 浩¹ 周筑颖²
丁训民³ 王康林³ 李富铭¹

(1 复旦大学物理系 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

(2 复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

(3 复旦大学物理系 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 介绍了一种 ECR 微波放电和脉冲激光沉积相结合低温沉积 AlN 薄膜的新方法。在 ECR 氮等离子体环境中用脉冲激光烧蚀 Al 靶, 以低于 80℃ 的衬底温度在 Si 衬底上沉积了 AlN 薄膜。结合样品表征和等离子体光谱分析, 探讨了膜层沉积的机理, 等离子体中活性氮物质的存在是 Al-N 化合的重要因素, 等离子体对衬底的辐照促进膜层的形成。

关键词: 氮化铝; 低温沉积; 薄膜

PACC: 8115; 5250

中图分类号: TN 304. 2⁺ 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000) 09-0914-04

Low-Temperature Deposition of AlN Films*

SUN Jian¹, WU Jia-da¹, YING Zhi-feng¹, SHI Wei¹,
LING Hao¹, ZHOU Zhu-ying², DING Xun-min³, WANG Kang-jin³ and LI Fu-ming¹

(1 State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2 Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(3 National Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Received 30 July 1999, revised manuscript received 5 November 1999

Abstract: A new method for low-temperature deposition of AlN films by combining ECR microwave discharge with pulsed laser deposition is presented. By means of pulsed laser ablation of Al target in ECR nitrogen plasma, AlN films were deposited on Si substrates in temperatures below 80℃. Together with

* 国家自然科学基金(批准号: 69878004) 和上海市科学技术发展基金(批准号: 98JC14011) 资助项目 [Project Supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69878004) and by Science and Technology Development Foundation of Shanghai (Grant No. 98JC14011)]

孙 剑 1976 年出生, 博士研究生, 主要从事等离子体物理及应用和光电学材料性质研究。

E-mail: sunjian99@263.net

应质峰 1961 年出生, 副教授, 主要从事激光束和离子束材料改性和制备研究。

1999-07-30 收到, 1999-11-05 定稿

the sample characterization and plasma emission analysis, the mechanism of the film growth was discussed. The existence of activated nitrogen species is responsible for the Al-N synthesis. The irradiation of the substrates with plasma accelerates the film formation.

Key words: AlN; Low-temperature deposition; films

PACC: 8115; 5250

Article ID: 0253-4177(2000)09-0914-04

1 引言

作为宽能隙直接能带结构半导体材料, AlN、GaN、InN 等III族氮化物由于高效率可见和紫外光发射特性而在全色光器件方面具有很好的应用前景, 近年备受关注并得到广泛研究。其中, AlN 还具有高热导、高硬度以及良好的介电性质、声学性质和化学稳定性, 可望在短波光发射和光探测、表面声学、压电器件等光电子和微电子器件方面得到广泛应用^[1]。目前, 制备 AlN 薄膜方法主要有反应溅射、分子束外延、化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积、金属有机化学气相沉积、脉冲激光沉积等。国内近年也有关于用反应蒸发和磁控溅射等方法制备 AlN 薄膜的报道^[2,3]。这些方法通常要求将衬底加热到较高的温度。集成光学器件的发展, 需要在低温条件下进行膜层制备, 以避免对衬底材料的热损伤。已有有关 AlN 薄膜低温制备的实验报道, 如 Kumar 曾用反应溅射方法在 75℃ 的沉积温度下获得了 AlN 薄膜^[4]。

本文介绍我们采用一种称为“电子回旋共振(ECR)等离子体辅助反应脉冲激光沉积”(ERC-RPLD)的方法, 在低温(< 80℃)衬底上制备 AlN 薄膜的工作。这一方法结合了 ECR 微波放电和脉冲激光沉积的特点: 基于强烈非平衡过程的脉冲激光烧蚀可以突破某些平衡热力学的限制; ECR 等离子体提供大量化学活性成分, 它们易于与激光烧蚀产物反应; ECR 等离子体对衬底的辐照还利于高质量膜层的形成。我们通过卢瑟福背散射(RBS)、傅里叶变换红外谱(FTIR)、X 光电子能谱(XPS)、透射光谱等方法, 对膜层的成分和结构进行了分析表征。我们已成功地将 ERC-RPLD 方法用于 Si₃N₄ 薄膜的低温合成^[5]。本工作再次证明, 这一方法特别适用于化合物薄膜的低温合成沉积。

2 实验

2.1 薄膜制备

薄膜的沉积制备在我们自己研制的成膜装置中进行。如图 1 所示, 在氮等离子体环境中, 以脉冲激光烧蚀铝靶, 在衬底形成 AlN 膜层; 氮等离子体在 ECR 放电腔中通过 ECR 微波放电产生后, 引入反应成膜室。靶材料为纯度 99.995% 的金属铝, 置于转动靶台上。衬底为表面抛光的(100)硅片, 电阻率 5Ω·cm, 经化学清洗后放入成膜室。衬底与铝靶平行放置, 相距 4cm, 距 ECR 放电腔等离子体出射口约 15cm。

成膜前系统真空抽至优于 5×10^{-3} Pa, 充入高纯氮气(99.999%)至 3×10^{-2} Pa, 在流动氮气氛中引入微波, 放电产生等离子体, 输入的微波能量约 400W。同时, 聚焦的脉冲激光束通过成膜室的光学窗, 以与靶面成 45°的方向烧蚀铝靶。所用激光束为 Nd: YAG 激光器 (Quantel

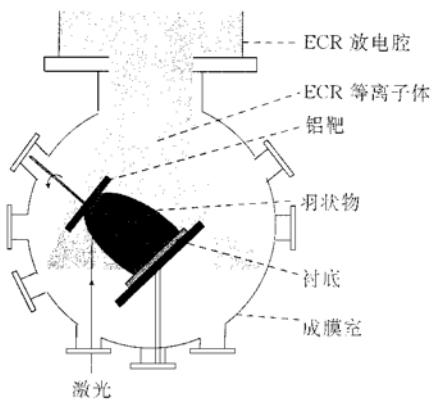


图 1 成膜装置图

FIG. 1 Schematic of Experimental Setup for Film Synthesis

YG580) 的倍频光, 激光波长 532nm, 脉冲宽度 15ns, 重复频率 10Hz, 作用于靶面的激光能量密度约为 2J/cm². 成膜时衬底不加偏压, 也不另外加热. 在等离子体的辐照下, 衬底略有温升, 但维持在 80℃ 以下. 沉积时间 1h.

2.2 膜层表征

我们在 9SDH-2 串列加速器上用高能离子 RBS 方法分析了膜层的成分. 能量为 2MeV 的⁴He⁺ 离子垂直于膜面入射, 在 165° 方向以 Si(Au) 面垒型半导体探测器接受散射离子. 用 FTIR 方法测量了膜层的红外谱, 所用仪器为 Nicolet Magna IR-550 II 傅里叶变换光谱仪. 用 ADES400 角分辨电子能谱仪对样品作了 XPS 分析, 所用 X 射线为 AlK α 线, 能量 1486.6eV. 我们还用 Shimatsu UV-3101 PC 分光光度计对样品进行了紫外至近红外的光学表征.

3 结果和讨论

由上述方法制备的薄膜表面光滑平整, 与衬底结合良好, 在自然条件下放置 5 个月以上也无任何裂缝和脱落迹象.

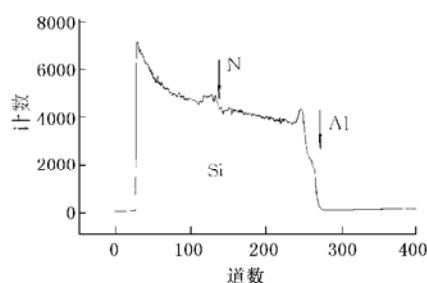


图 2 薄膜的 RBS 谱

FIG. 2 RBS Spectrum of Aluminum Nitride Films

样品的 RBS 谱如图 2 所示. 图中的箭头表示来自于膜层表面相应元素的 RBS 信号, 而位于 245 道尖峰则为膜层中 Al 的信号和衬底表面 Si 的信号的叠加结果. 我们可以明显地看到台阶形的 Al 信号和 Si 的信号平台上的 N 信号峰. 表明膜层主要由氮和铝组成. RBS 数据经计算机拟合后得到, 膜层厚度为 200nm, 膜层内 Al:N 平均原子数比约为 1:1, 并由此得出薄膜沉积速率约为 3.3nm/min.

图 3 为样品的红外透射谱, 此图中已扣除了硅衬底的本底信号. 可以看到位于 665cm⁻¹ 处有一个很强的吸收峰, 此峰为 AlN 红外特征吸收峰, 对应于 AlN 的横向光学声子模式吸收, 说明膜中已形成了氮化铝^[4,6,7].

XPS 的分析也证实了氮化铝的形成. 样品表面 N 1s 能

级的 XPS 峰位于 397.2eV 处, Al2p 能级的 XPS 峰位于 73.7eV 处, 分别对应氮化铝中的 N 1s 和 Al2p 能级的结合能, 与文献报道相符^[8,9]. 说明氮和铝已结合形成了氮化铝.

为了对样品进行紫外至近红外波段的光学表征, 我们还以相同的成膜条件在石英衬底上沉积了 AlN 薄膜, 膜层光滑透明. 透射率测量表明, 在可见至近红外波段, 膜层呈现出很好的透明性, 透射率在 80% 以上. 吸收边位于 200nm 处, 说明制得的氮化铝能隙约为 6.0eV, 与文献报道相近^[4,10]. 图 4 为一典型的紫外至近红外波段的透射谱.

以上分析表明, 我们通过 ECR 等离子体辅助反应脉冲激光沉积的方法, 在低温条件下在硅衬底上合成得到 AlN 薄膜. 众所周知, 氮气在一般情况下非常稳定, 不易解离, 也难与铝反应形成氮化铝. 在反应溅射等制备氮化铝薄膜的通常方法中多采用活性较高的含氮气体(如氨气), 同时需要较高的沉积温度. ECR 微波放电是一种高效的气体放电技术, 可以产生高电离度、高密度等离子体, 对氮气放电产生的等离子体中含有大量的活性氮成分. 我们对 ECR 氮等离子体进行了发射光谱分析, 确认它含有大量氮分子离子、氮原子、氮离子等, 部分光谱如图 5 所示. 这些物质的化学活性远远高于氮分子, 它们易于与脉冲激光烧蚀 Al

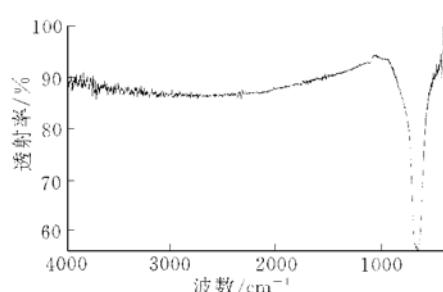


图 3 薄膜的 FTIR 谱

FIG. 3 FTIR Transmission Spectrum for Film

靶产生的铝原子或团簇反应,形成AlN。这类反应可以发生在铝原子或团簇自靶面向衬底的输运过程中,也可以发生在衬底表面。在我们的成膜气压下,以发生在衬底表面的反应为主。ECR氮等离子体的这种作用,我们已在无氢 Si_3N_4 薄膜的合成沉积中得到了证实^[9]。此外,成膜过程中,衬底直接受到氮等离子体束流的辐照。源于氮气ECR微波放电的离子到达衬底表面具有数十eV的能量^[5,11],这些低能离子对衬底的作用,增加了成膜原子或分子在膜层表面的迁移,有利于膜层的形成。我们认为正是这种作用降低了对衬底温度的要求,决定了这一方法低温成膜的特点。

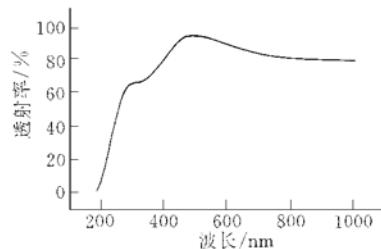


图4 薄膜的透射谱

FIG. 4 Transmission Spectrum of Film

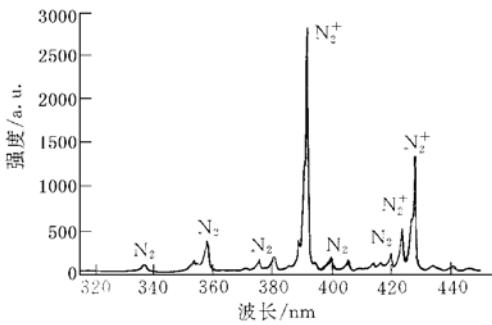


图5 氮等离子体发射光谱

FIG. 5 Emission Spectrum from ECR Nitrogen Plasma

4 结论

我们通过ECR等离子体辅助反应脉冲激光沉积的方法,在低温条件下在硅衬底上合成得到AlN薄膜。尽管ECR等离子体物质与激光烧蚀产物之间详细的相互作用动力学过程有待进一步探讨,但我们的结果表明,ECR等离子体辅助反应脉冲激光沉积的方法非常适合于化合物薄膜的低温合成。

参 考 文 献

- [1] S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol., 1992, **B10**: 1237—1266.
- [2] 张伟, 等, 半导体学报, 1997, **18**(8): 568—572[ZHANG Wei *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(8): 568—572].
- [3] 曹忻, 等, 半导体学报, 1998, **20**(8): 644—649[CAO Xin *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **20**(8): 644—649].
- [4] S. Kumar and T. L. Tansley, Jpn. J. Appl. Phys., 1995, **34**: 4154—4158.
- [5] J. D. Wu *et al.*, Thin Solid Films, 1999, **350**(1-2): 101—105
- [6] R. D. Vispute, J. Narayan *et al.*, J. Appl. Phys., 1995, **77**(9): 4724—4728.
- [7] A. Kumar *et al.*, Thin Solid Films, 1997, **308**—**309**: 406—409.
- [8] M. Ishihara *et al.*, Thin Solid Films, 1996, **281**—**282**: 321—323.
- [9] J. A. Kovacich *et al.*, J. Appl. Phys., 1984, **55**(8): 2935—2939.
- [10] W. M. Yim *et al.*, J. Appl. Phys., 1973, **44**: 292—296.
- [11] X. X. Zhong *et al.*, J. Appl. Phys., 1999, **85**(3): 1351—1357.