

硅基上直流反应磁控溅射沉积优质 ZnO 薄膜及其性能研究

李剑光 叶志镇 赵炳辉 袁 骏

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 本文报道采用改进的磁控 S 枪, 利用直流反应磁控溅射技术, 通过合理地控制调节, 已成功地在硅衬底上制备出 C 轴取向高度一致的 ZnO 纳米级材料, 其 X 射线衍射半高宽仅为 0.7° . 在用 XRD, XPS 等手段对其成份、结构分析的基础上, 进一步对其反应溅射过程进行了研究.

PACC: 6855

1 引言

ZnO 是 I - VI 族化合物, 在室温下禁带宽度为 3.2eV , 是 n 型半导体, 其介电常数低, 温度稳定性好, 化学性能稳定, 易于和多种半导体材料实现集成化, 尤其是 C 轴取向的 ZnO 具有较强的压电和光电效应^[1]. 国外大多数研究者主要在玻璃上用化学气相沉淀^[2]、射频溅射^[3,4]等方法获得 C 轴取向一致的 ZnO 薄膜. 国内对 ZnO 的研究主要是用射频溅射法^[5]、直流气体放电活化反应蒸发法^[6]制备 ZnO 薄膜, 但 C 轴取向一致性不高. 作为传感器用的特种功能 ZnO 薄膜要求 ZnO 每个晶胞的 C 轴都要垂直于衬底表面^[7], 因此在硅衬底表面制备出取向一致的 ZnO 薄膜是制作 ZnO 气敏元件的基础. 纯 ZnO 电子密度很低, 导电性很差. 掺铟能有效地降低电阻率^[8], 提高 ZnO 薄膜的导电性. 我们使用改进型 S 枪磁控直流溅射台, 工艺容易控制, 成功地在硅衬底表面制备出 C 轴取向高度一致的 ZnO 薄膜.

2 实验

$\langle 100 \rangle$ p 型、电阻率为 $4\sim 5\Omega \cdot \text{cm}$ 的抛光硅片经 RCA 法清洗后, 迅速放入溅射钟罩内的样品架上, S 枪磁控溅射实验装置如图1所示. 实验采用靶材为纯锌(99.99%), 掺杂所用铟纯度为 99.99%, 氧气和氩气的纯度均为 99.99%. 样品可实现从室温到 650°C 的自由加热. 本底真空度为 $1.2 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 通入一定比例的氧气和氩气, 反应时真空室的压强由自动压强控制仪控制恒定, 硅片与靶的距离为 5cm. 薄膜厚度由日产 DEKTAK3 表面台阶测试仪测

李剑光 男, 1971 年生, 在职硕士生, 从事半导体薄膜研究

叶志镇 男, 1955 年生, 教授, 从事半导体薄膜研究及硅低温外延研究

赵炳辉 男, 1944 年生, 高级工程师, 从事颗粒硅及半导体薄膜研究

1996 年 3 月 10 日收到初稿, 1996 年 5 月 4 日收到修改稿

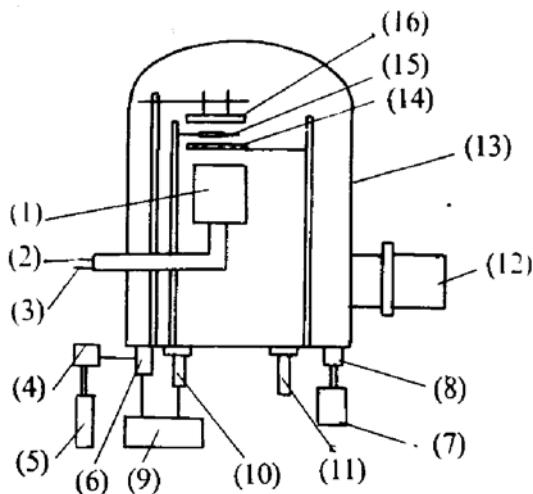


图 1 实验装置图

(1) S-枪; (2) 冷却水; (3) 直流电源;
 (4) 漏气阀; (5) 氩气瓶; (6) 压电阀; (7) 氧气瓶;
 (8) 漏气阀; (9) 自动压强控制仪; (10) 规管1;
 (11) 规管2; (12) 机械泵和扩散泵; (13) 钟罩;
 (14) 挡板; (15) 基片; (16) 加热器.

cm, 掺铟后为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$.

3.1 XRD 分析

由图2可见, 在XRD谱上只在 $2\theta=33.4^\circ$ 处有一个很强的衍射峰, 而且左右对称, 这说明得到的ZnO薄膜只有 $\langle 002 \rangle$ 一个晶向, 即得到了C轴取向一致的ZnO薄膜, 且结晶很好. 要产生大的耦合效应, 则ZnO薄膜的半高宽(FWHM)不应大于 7° ^[9,10], 我们在硅衬底表面上制备出FWHM仅为 0.7° 的ZnO薄膜, 而国外一般报道是在玻璃衬底上制备出FWHM为 $2\sim 3^\circ$ 的ZnO薄膜. X射线衍射的半高宽(FWHM)反映了晶粒尺寸, 其大小可由下述公式计算: $d = 0.94\lambda/x\cos\theta$, 其中 λ 为 $\text{CuK}\alpha$ 射线的波长($\lambda = 0.15418\text{nm}$) θ 为峰所在的Bragg角, x 为峰半宽, 计算得 $d = 13.2\text{nm}$. 结果表明利用该工艺所制备的ZnO薄膜的晶粒尺寸已达到纳米量级.

3.2 XPS 的分析

本文用ESCALAB II对ZnO薄膜的 $\text{Zn } 2\text{p}^{3/2}$ 和 $\text{O } 1\text{s}$ 峰进行了分析, 结果如图3和图4所示. 由于制备和测试过程中真空室内扩散泵油的污染, 所以谱图上有不同强度的 $\text{Cl } 1\text{s}$ 峰. 样品ZnO的谱图中各个峰的位置和形状与标样ZnO粉末的谱图基本相同, 只是因为样品中掺杂了铟, 所以图4上多了铟的两个峰. 根据样品ZnO的XPS谱图, 以标样ZnO作为参考, 经定量计算具体成分见表1.

定, 其测量范围为 $0.01\sim 60\mu\text{m}$, 精度为 $0.002\mu\text{m}$. 由SZ85型数字式四探针测试仪测定薄膜电阻率, 由ESCALAB II 表面分析仪和X射线衍射仪对其结构和成分进行了分析.

3 结果与分析

在整个制备过程中, 存在许多物理、化学变化, 综合考虑对ZnO薄膜结晶状况的影响, 主要有衬底温度、溅射功率、溅射气压等因素. 衬底温度对ZnO薄膜的结晶状况影响最大, 在 250°C (未考虑因溅射引起的升温)时结晶状况最好, 低于或高于 250°C , 均出现多个晶向. 经过多次实验, 可以得到只有 $\langle 002 \rangle$ 晶向的ZnO薄膜, 而且实验重复性较好. 对应的工艺条件和参数是: 衬底温度: 250°C ; 溅射功率: 80W ; 反应气压: $3\sim 5\text{Pa}$; 溅射时间: 30min ; 薄膜厚度为 $0.8\sim 1.0\mu\text{m}$, 平均沉积速率为 $27\sim 33\text{nm/min}$; ZnO的体电阻率为 $10^8\sim 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$, 掺铟后为 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$.

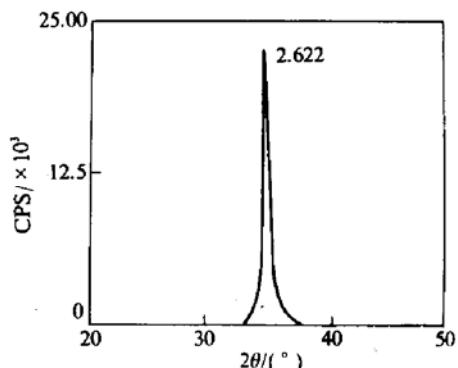


图 2 ZnO 薄膜的 XRD 谱图

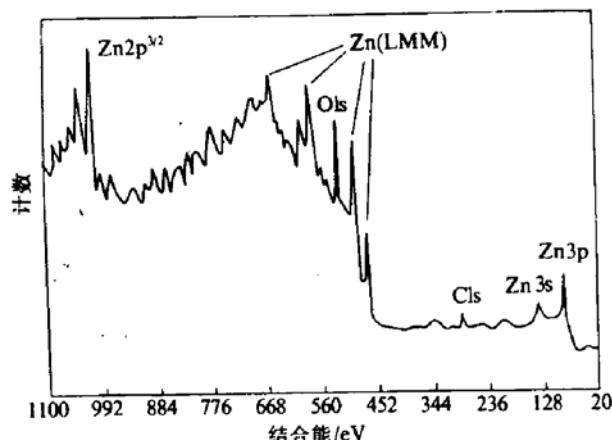


图 3 标样 ZnO 的 XPS 谱图

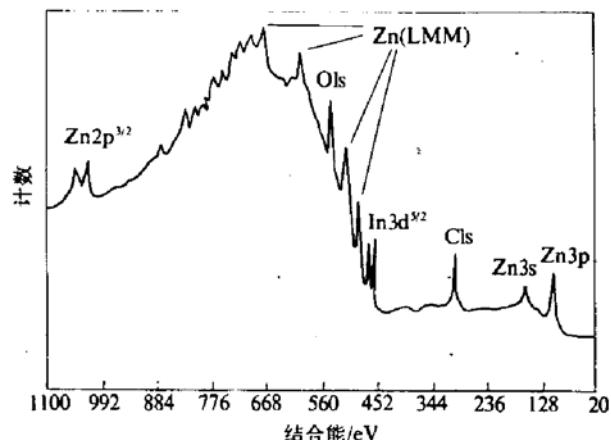


图 4 样品 ZnO 的 XPS 谱图

由表1可知，薄膜中 O/Zn 比小于氧化锌化学配比1，这是因为：直流反应溅射 ZnO 薄膜，从金属 Zn 靶上溅射到硅衬底表面形成 ZnO 薄膜，归纳有以下三条途径：①

溅射出来的 Zn 原子在硅衬底表面和 O₂结合，形成 ZnO，衬底加一定的温度，衬底吸附的氧具有一定的活化能，对 ZnO 的合成有利；②由于靶面氧化，直接溅射出 ZnO；③溅射出来的 Zn 原子在到达硅衬底途中和活性 O₂分子碰撞结合，形成 ZnO，然后沉积在衬底上，但这所占比例很小，可以忽略^[11]。由此分析，提高 O/Zn 比，长成晶格比较完善的 ZnO 薄膜，提高 ZnO 的结晶性能，只有减少第②种反应的发生。溅射过程中，靶面因受高能 Ar⁺离子的撞击而发生溅射；如果溅射速率大于 Zn 原子在硅表面和活性 O₂原子结合的速率，属于表面反应动力学控制，则 Zn 原子来不及反应，直接结合在薄膜中，形成缺氧；如果溅射速率过慢，则靶面容易被氧化，造成靶面中毒，直接有少量的 ZnO 被溅射出来，从而影响衬底 ZnO 薄膜的质量。所以应控制适当的溅射功率和减少锌靶附近的氧分压，增加衬底硅表面的氧分压，以及硅衬底的适当加热，就能得到结晶性能良好的 ZnO 薄膜。

4 结论

采用直流反应磁控溅射，控制制备条件能制备出 C 轴取向高度一致的、晶粒尺寸纳米级的 ZnO 薄膜，掺铟能有效的降低 ZnO 的电阻率。

表 1 样品 ZnO 中各种成分所占百分比

	O	Zn	C	In	O/Zn
含量	31.5	43.9	22.1	2.5	0.72

参 考 文 献

- [1] N. Chubachi, M. Minakata and Y. Kiuchi, Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **13**, suppl. PT1: 737.
- [2] Jian Hua and Roy G. Gordon, J. Appl. Phys., 1992, **72**: 5381.
- [3] Y. Igasaki and H. Saito, J. Appl. Phys., 1991, **70**: 3613.
- [4] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys., 1983, **23**: L280.
- [5] 娄向东, 等, 传感器技术学报, 1995, **6**(2): 20.
- [6] 文全胜, 等, 真空科学与技术, 1995, **15**(5): 356~362.
- [7] 张家跃, 传感器技术, 1995, (2): 10.

- [8] A. Tiburcio-Silver, J. C. Joubert and M. Labeau, *Thin Solid Films*, 1991, **197**: 195~214.
- [9] T. Inakai, M. Matsuoka and K. Ono, *Thin Solid Film*, 1995, **257**: 22~27.
- [10] M. Matsuoka, Y. Hoshi and M. Naoe, *J. Appl. Phys.*, 1998, **63**: 2098.
- [11] 叶志镇, 唐晋发, 激光与红外, 1988,(18):20.

Preparation and Characterization of High-Quality ZnO Film on Silicon Substrate by DC Reactive Magnetron Sputtering

Li Jianguang, Ye Zhizhen, Zhao Binghui and Yuan Jun

(*State Key Lab. of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Received 10 March 1996, revised manuscript received 4 May 1996

Abstract High-quality ZnO films were prepared on silicon substrate by DC reactive magnetron sputtering. The films were characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray Diffraction(XRD) analysis. The nano-ZnO films grow at C axis orientation and the full width at half maximum (FWHM) is only about 0.7°.

PACC: 6855