

AlN 薄膜的离子反应镀工艺优化及分析

刘思用, 林立, 杨武保, 孙惠峰

(中国石油大学(北京)机电工程学院材料系, 北京 102249)

[摘要] 利用高纯氮气和铝, 采用离子反应镀的方法, 在石英玻璃衬底上成功制得 AlN 薄膜。正交设计优化结果表明: AlN 薄膜最大沉积速率达到 $0.81 \mu\text{m}/\text{min}$, 其相应的工艺参数为: 蒸发电压 225V, 轰击电压 70V, 轰击时 N_2 气压为 1.5999Pa 。X-射线衍射、原子力显微镜、近红外光谱、拉曼光谱对薄膜进行了分析, 证明了 AlN 薄膜的存在。

[关键词] 氮化铝; 薄膜; 离子反应镀; 工艺优化

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0037-03

Technology Optimization of Reactive Ion Plating for AlN Film and Its Analysis

LIU Si-yong, LIN Li, YANG Wu-bao, SUN Hui-feng

(Material Department of Electromechanical and Engineering College,
China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

[Abstract] AlN film was produced on glass with high-pure N_2 and Al by reactive ion plating. The result of orthogonal design indicates that the largest deposited speed is about $0.81 \mu\text{m}/\text{min}$, its technology parameters are like this: the evaporating voltage is 225V, the bombarding voltage is 70V, the vacuum degree is $1.2 \times 10^{-2} \text{torr}$. The film was analyzed by XRD, AFM, near infrared spectrum, and Raman spectrum, which ensured the AlN film's presence.

[Key words] AlN; Film; Reactive ion plating; Technology optimization

0 引言

AlN 在击穿场强、热导率、电阻率、化学稳定性、热稳定性、压电性、表面声波传播速度和机电耦合系数等方面都具有突出的理化性能指标, 是重要的蓝光、紫外发光材料, 在压电材料、高导热率器件、声光器件、超紫外和 X-ray 探测器和真空集电极发射、MIS 器件等领域有着非常重要的应用价值^[1-4]。

目前, AlN 制备方法很多, 其中 PLD 法成膜组分和沉积参数较易调控, 但很难做到大面积均匀成膜; CVD 法适用于批量生产, 但生产工艺较复杂, 难以控制, 且生长温度较高 (1100°C); 反应离子镀膜法所应用的能量较低, 且成膜速度较快, 简单易行, 但目前尚未见用反应离子镀制备 AlN 薄膜的报道^[5-7]。

本文采用反应离子镀的方法, 通过优化工艺参数, 在石英玻璃上成功地制备了 AlN 薄膜材料, 并用 X-射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM)、拉曼光谱、近红外光谱等对薄膜进行了分析。

1 试验方法

采用高纯铝片 (99.999%) 作蒸发源, 高纯氮气 (99.995%) 作为工作气体和反应气体, 通过轰击使氮气电离成等离子体, 与

蒸发所得铝蒸汽反应形成 AlN 薄膜。

试验在改装的 DM450A 真空镀膜机上进行, 在真空镀膜机中增加轰击电极和溅射电极, 引入进气系统和循环冷却系统, 可进行离子反应镀与溅射镀膜等。

AlN 薄膜厚度通过原子力显微镜的图像轮廓曲线进行测定, 为此镀膜时在样品底材上进行了局部遮挡, 以便形成镀膜层“台阶”。试验中采用石英玻璃作为衬底, 镀膜前, 先对衬底进行清洗, 除去表面的污染物。

试验以 AlN 薄膜最大沉积速率 (厚度/时间) 为优化指标, 通过正交试验筛选最适合工艺参数。各因素和水平如表 1 所示。正交试验参数如表 2 所示。

表 1 正交表的因素和水平

Table 1 The factors and levels of quadrature design

因素	一水平	二水平	三水平
真空度/($\times 1.3332 \text{Pa}$)	2.5	1.5	1.2
蒸发电压/V	200	225	245
轰击电压/V	60	70	80

对优化工艺后制备的样品进行理化测试:

1) 采用 XRD 日本 Rigaku 公司生产的 Dmax-RB 12kW 旋转阴极 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶 ($\lambda = 0.15406 \text{nm}$), 工作电压为 40kV, 工作电流为 150mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 110^\circ$, 步宽 0.2° 和拉曼光谱 (仪器型号为法国 JY-HR800, 激发波长 532nm, 功率 5mW) 分析薄膜的结构;

2) 采用 AFM (Topometrix Corporation USA 生产的 TMX

[收稿日期] 2007-03-05

[作者简介] 刘思用 (1983-), 男, 湖南娄底人, 在读硕士, 研究方向为表面失效及防护技术。

2000 型原子力显微镜,扫描范围为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$,扫描速率 $10\mu\text{m/s}$,恒力模式。)分析薄膜的表面形貌;

表 2 各组试验参数

Table 2 The experiment parameters

试号	真空度	蒸发电压	轰击电压
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	3
5	2	2	1
6	2	3	2
7	3	1	2
8	3	2	3
9	3	3	1

3) 近红外光谱(美国伯乐公司 BIOR 的 FTS6000 型测近红外光谱,分辨率 2cm^{-1} ,扫描范围 $0.65 \sim 3\mu\text{m}$)分析薄膜的折射率。

2 结果分析

根据正交表各组参数进行试验,所得结果见表 3。

表 3 正交试验结果

Table 3 The result of quadrature design

试号	真空度	蒸发电压	轰击电压	薄膜厚度/ μm
1	1	1	1	5.93
2	1	2	2	11.57
3	1	3	3	9.17
4	2	1	3	11.70
5	2	2	1	11.03
6	2	3	2	10.99
7	3	1	2	12.09
8	3	2	3	11.13
9	3	3	1	11.01
I	8.89	9.91	9.32	
II	11.24	11.24	11.55	
III	11.41	10.39	10.67	
R	2.52	1.33	2.23	

表中 R 为各参数的极差。由表 2 可知真空度对厚度影响最大,轰击电压次之,蒸发电压最小。最佳镀膜参数应为:设备本底真空度为 $1.3332 \times 10^{-5}\text{Pa}$,蒸发电压 225V ,轰击电压 70V ,轰击时 N_2 气压为 1.5999Pa ,反应时间 15min 。利用原子力显微镜测得优化工艺后制备的薄膜厚度为 $12.15\mu\text{m}$,可知沉积速率为 $0.81\mu\text{m/min}$,远大于已报道的其他镀膜法的沉积速率。

XRD 试验结果如图 1 所示。由图中可看出,衍射图没有明显的峰存在,为非晶特征的“波包”,形成的薄膜可能为非晶。

为分析薄膜的成分,进行拉曼光谱分析,见图 2。由图 2 可知,光谱中的各声子峰分别为: 242.466 cm^{-1} 、 724.201 cm^{-1} 、 807.763 cm^{-1} 、 963.927 cm^{-1} 、 1376.26 cm^{-1} 、 1588.13 cm^{-1} ,其中的 242.466 cm^{-1} 、 724.201 cm^{-1} 、 807.763 cm^{-1} 、 963.927 cm^{-1} 分别对应 AlN 薄膜的特征声子峰 E_2 、 $E_1(\text{TO})$ 、 $A_1(\text{LO})$ 、 $E_1(\text{LO})$ 声子^[8],见图中标示。由此可证明 AlN 的存在。声子峰的偏移可能是因为玻璃基底造成的。

用 AFM 分析薄膜的结晶状况和表面形貌,如图 3 所示。从

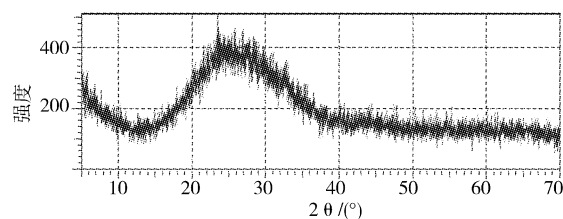


图 1 薄膜的 XRD 图

Figure 1 Film's XRD photo

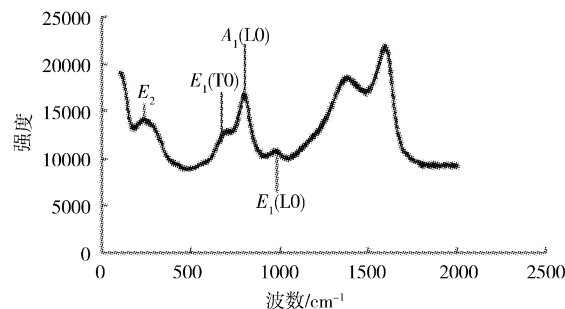


图 2 薄膜的拉曼光谱

Figure 2 Film's Raman spectrum

图中可看出,AlN 薄膜表面的结晶状况良好,晶粒的尺寸较细,大约在 $100 \sim 200\text{nm}$ 。此外,还可看出制备的 AlN 薄膜表面粗糙度较小,均方根粗糙度(rms)约为 10.99nm , z 轴方向最高突起约 114.55nm 。

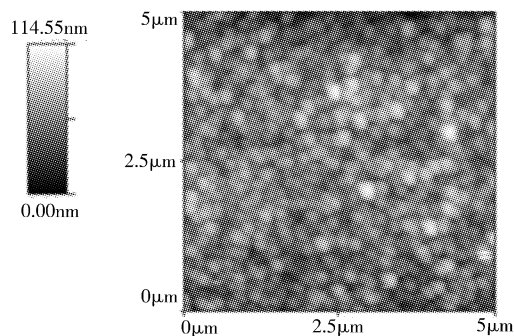


图 3 薄膜的表面形貌

Figure 3 Film's surface morphology

通过称量镀膜前后样品的重量以及测量薄膜的体积,计算出薄膜的密度为 3.29g/cm^3 ,与标准 AlN 晶体的密度 3.26g/cm^3 相近^[9],再次证明了 AlN 的生成。

图 4 为薄膜的近红外光谱。

在曲线顶部时,薄膜的透过率约为 83% ,说明薄膜在该区域透过率比较高。对透射曲线,有公式^[10]:

$$T = (1 - R) / (1 + R), R = r^2, \quad (1)$$

$$r = (n - 1) / (n + 1), \quad (2)$$

解方程得:

$$n = (1 + r) / (1 - r) = [1 + (1 - T^2)^{0.5}] / T \quad (3)$$

其中 T 、 R 分别为薄膜的光透过率和反射率, n 为薄膜的折射系数。由图可看出,透过率与波长基本成线性关系。由式(3)可知,折射率随透过率的增大而减小,所以,折射率随波长的增大而减小。可得到折射率和波长之间的对应曲线,如图 5 所示。由图可知折射率在 $1.88 \sim 3.29$ 之间变化。AlN 晶体的

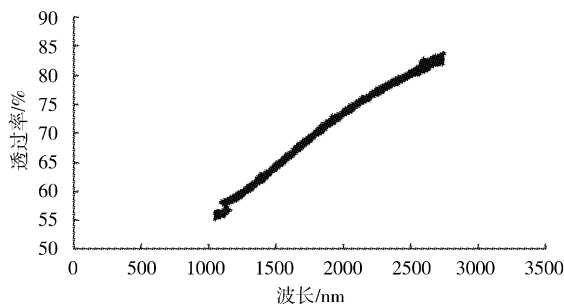


图4 薄膜的近红外光谱

Figure 4 Film's near infrared spectrum

折射率约为2.15^[9],本文薄膜的折射率随波长的变化可能是因为薄膜是非晶造成的。

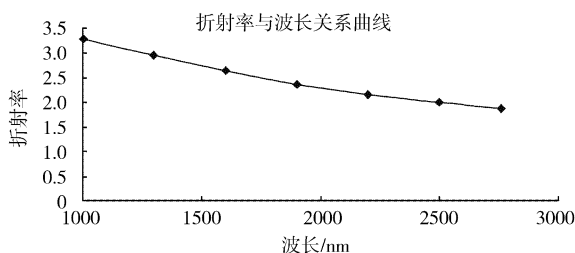


图5 薄膜对各种波长红外光的折射率

Figure 5 Film's coefficient of refraction to infrared light of different wavelength

3 结论

可以看出,AlN 薄膜镀膜质量与工艺参数关系很大,其主要影响规律是:真空度对厚度影响最大,轰击电压次之,蒸发电压最小。在本文试验条件情况下,最佳工艺参数为蒸发电压225V,轰击电压70V,轰击时N₂气压为1.5999Pa。得到薄膜厚度为12.15μm,沉积速率为0.81μm/min。拉曼光谱证实AlN 薄膜的生成,近红外光谱分析薄膜对近红外光的折射率在1.88~3.29之间变化。

[参考文献]

- [1] Balasubramanian K R, Chang Kai Chieh, Feroz A. Mohammad, Growth and structural investigations of epitaxial hexagonal YMnO₃ thin films deposited on wurtzite GaN (001) substrates [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 1807-1813
- [2] Xiao Wende, Jiang X. Optical and mechanical properties of nanocrystalline aluminum oxy-nitride films prepared by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 264(1-3): 165-171
- [3] Venkataraj S, Severin D, Drese R, et al. Optical and mechanical properties of aluminium nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 502(1/2): 235-239
- [4] 于毅,赵宏锦,高占友,等. 直流磁控反应溅射制备硅基AlN 薄膜 [J]. 压电与声光, 2005, 27(1): 53-55
- [5] Men Chuanling, Lin Chenglu. A comparison of pulsed-laser-deposited and ion-beam-enhanced-deposited AlN thin films for SOI application

[J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 133(1-3): 124-128

- [6] Ristescu C, Ducu C, Socol G. Structural and optical characterization of AlN films grown by pulsed laser deposition [J]. Applied Surface Science, 2005, 248(1-4): 411-415
- [7] Beshkova M, Zakhariev Z, Abrashev M V, et al. Properties of AlN epitaxial layers on 6H-SiC substrate grown by sublimation in argon, nitrogen, and their mixtures [J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 129(1-3): 228-231
- [8] 许小红,武海顺,张富强,等. 反应溅射制备AlN 薄膜中沉积速率的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(3): 209-212
- [9] 黄继顺,王连卫,林成鲁. 性能优异的多功能宽禁带半导体AlN 薄膜 [J]. 功能材料, 1999, 30(2): 141-142
- [10] 杨武保,范松华,张谷令. 非平衡磁控溅射法类金刚石薄膜的制备及分析 [J]. 物理学报, 2005, 54(10): 4944-4948

(上接第13页)

K 与温度 T 之间的关系:

$$\ln K = -\Delta H^0 / RT + B$$

式中, ΔH^0 可看作吸附热。由表1数据求出 $\ln K$ 并对 $1/T$ 作图,得到图3所示一条直线,相关系数 $r = 0.9913$,由斜率 $m = -3.611K^{-1}$ 求得 $\Delta H^0 = -mR = 30.02kJ/mol$ 。表明吸附过程是吸热的,温度升高有利于丙炔醇在纯铝表面的吸附,因而缓蚀率随之增大。对于吸附过程,有 $\Delta G^0 = -RT \ln K$,可算出 ΔG^0 。再根据吉布斯-亥姆霍兹方程式 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$,即可求出吸附过程的 ΔS^0 ,结果见表2。

吸附过程的 $\Delta G^0 < 0$,且随温度的升高, ΔG^0 值逐渐减小,说明丙炔醇在纯铝表面的吸附过程可以自动发生,而且随温度的升高,吸附作用逐渐加强, $\Delta S^0 > 0$,表明随着丙炔醇的吸附,挤走了铝表面上的更多水分子,从而使体系的混乱度增加,得到了较好的缓蚀效果。

3 结论

综上所述,在氢氧化钠介质中丙炔醇对纯铝产生 Langmuir 吸附,故对纯铝具有良好的缓蚀作用。吸附过程是吸热过程,且熵值增大,随温度升高,吉布斯自由能减少,缓蚀率增大。通过对丙炔醇在纯铝表面吸附性能的研究,对深入了解缓蚀机理,从而可以为在碱性溶液中寻找更好性能的铝用缓蚀剂提供指导!

[参考文献]

- [1] 焦庆祝,邢娜. 几种盐酸酸洗缓蚀剂对铝的缓蚀性能研究. 高师理科学刊, 2005, 25(1): 28-31
- [2] 余存焯. 铝的缓蚀剂 [J]. 化学清洗, 1997, 13(3): 46-48
- [3] 张天胜. 缓蚀剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 466
- [4] 曹楚南,王晓燕. 铝在碱性介质中的缓蚀与电化学行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005. 15-16
- [5] 杨文治,黄魁元,王清,等. 缓蚀剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989, 49-50
- [6] Sekine I, Hirakawa Y, Effect 1—hydroxyethylidene—1, 1, diphosphonic acid on the corrosion of ss 41 steel in 0.3% sodium chloride solution [J]. Corrosion, 1986, 42(5): 272-277