

磁控反应溅射 AlN 薄膜光学性能研究

朱春燕, 朱昌

(西安工业大学光电工程学院, 陕西 西安 710032)

[摘要] 为了制备光学性能良好的 AlN 薄膜。采用磁控反应溅射法制备了氮化铝 (AlN) 薄膜, 利用椭圆仪、分光光度计、傅立叶变换光谱仪对 AlN 薄膜进行了相关光学性能的分析。结果表明: 在波长为 400~1100nm 时, AlN 薄膜的折射率为 2.0~2.4, 透过率都在 88% 以上; 在 200~300nm 远紫外光范围内, 薄膜具有强烈的吸收; 在红外吸收光谱中, 677 cm^{-1} 处存在 1 个强烈的吸收峰, 说明薄膜中已经形成了 AlN。

[关键词] 氮化铝薄膜; 折射率; 透过率; 红外光谱; 磁控反应溅射法

[中图分类号] TG174.444; O484.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0017-02

The Optical Properties of AlN film by Magnetron Reactive Sputtering

ZHU Chun-yan, ZHU Chang

(School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

[Abstract] Aluminum nitride (AlN) thin film using magnetron reactive sputtering were studied by spectroscopic ellipsometry, ultraviolet-visible spectrometry and FTIR spectrometry. The refractive index of the film is 2.0-2.4 in the wavelength range from 400nm to 1100nm. The AlN film has an intense absorption in the far ultraviolet ray range of 200nm-300nm, and high transmission in the wavelength range of 400nm-760nm. An intense absorption exists at 677 cm^{-1} of wavelength in the FTIR spectrum, it is shown that the film comes into being aluminum nitride.

[Key words] AlN film; Refractive index; Transmission; FTIR spectrum; Magnetron reactive sputtering

0 引言

AlN 薄膜具有很多优异的物理化学性质, 如低电导、高热导率、较大的能隙、较大的压电性能、高声速、良好的高温稳定性和化学稳定性^[1], 近年来备受关注并得到广泛研究^[2]。AlN 薄膜是重要的蓝光、紫光发光材料^[3], 并在光学膜、绝缘膜、硬膜、压电材料及磁光记录介质的保护层中都有很好的应用前景^[4]。

目前, 反应磁控溅射是制备 AlN 薄膜最广泛的方法^[5]。其主要的原因是: 反应磁控溅射制备 AlN 薄膜可以采用高纯 Al 靶材和高纯 N_2 , 避免了制备 AlN 化合物靶材的困难。因此, 本文采用反应磁控溅射法在 K9 玻璃和 Si 片上制备了氮化铝 (AlN) 薄膜, 并对 AlN 薄膜进行了相关光学性能的研究。

1 试验

本试验采用 ZZX-1100 真空镀膜机, 在磁控反应溅射系统中, 真空室内安装有磁控溅射源 (MSS) 和清洗源 (IS)。溅射使

用的靶材为高纯 Al 靶 (99.999%), 工作气体 Ar 和反应气体 N_2 通过气体质量流量计导入溅射室。反应磁控系统框图如图 1。

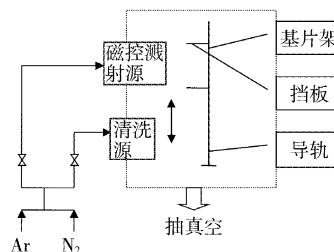


图 1 反应磁控溅射系统框图

Figure 1 Scheme of reactive magnetron sputtering system

在溅射前, 基片首先用酒精擦洗, 再用清洗源清洗。清洗源工作气体为 Ar, 通入 Ar 气流量为 10 cm^3/min , 线圈电流为 8A, 工作电流为 40mA, 时间 3min。然后在 Ar 气流量为 65 cm^3/min 下进行预溅射 3min, 除去靶表面的污染物和氧化层, 最后转动导轨, 使基片对准磁控溅射源, 通入工作气体 Ar 和反应气体 N_2 , 在恒功率的条件下开始反应溅射, 溅射时间为 7min。溅射过程中不加热, 使其自然升温。

在制备 AlN 薄膜过程中, 所采用的工艺条件如表 1。利用 M-2000UI 椭圆偏振仪测量, AlN 薄膜的折射率 n 、消光系数 k 和膜厚 d , 使用 U-3501 分光光度计测量薄膜在紫外光~可见光范围内的透射率, 利用 Spectrum Gx 型傅立叶变换光谱仪测得红外吸收光谱。

[收稿日期] 2007-09-10

[基金项目] 西安工业大学校长基金项目 (XGYXJJ0506)

[作者简介] 朱春燕 (1982-), 女, 陕西西安人, 在读硕士, 研究方向为薄膜技术。

表 1 制备 AlN 薄膜工艺参数
Table 1 The preparation conditions of AlN film

本底真空 /Pa	溅射气压 /Pa	N ₂ 流量/ (cm ³ ·min ⁻¹)	Ar 流量/ (cm ³ ·min ⁻¹)	靶基距 /cm	靶直径 /mm	靶厚度 /mm	溅射功率 (恒功率)/kW	溅射时间 /min	基片
<5 × 10 ⁻³	0.06	17	65	15	100	7	1.0	7	K9 玻璃、Si 片

2 试验结果分析

2.1 AlN 薄膜折射率 n 与消光系数 k

图 2 和图 3 分别是折射率 n 和消光系数 k 随波长 λ 的变化曲线。在波长为 400 ~ 1100 nm 时, AlN 薄膜折射率在 2.0 ~ 2.4 之间。根据文献[6]报道, AlN 薄膜单晶折射率在 2.2 左右, AlN 非晶薄膜的折射率在 1.8 ~ 1.9, AlN 外延膜的折射率在 2.1 ~ 2.2, AlN 多晶膜的折射率在 1.9 ~ 2.1。可见我们用反应磁控溅射所制备的 AlN 薄膜光学性能良好。消光系数在波长为 300 nm 左右时迅速增大,说明 AlN 薄膜在远紫外范围内具有强烈的吸收。波长在 300 ~ 1000 nm 时,消光系数接近于零,说明在此范围内薄膜有良好的透明度。

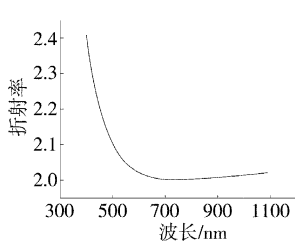


图 2 AlN 薄膜折射率随波长的变化曲线
Figure 2 Index of refraction of AlN film

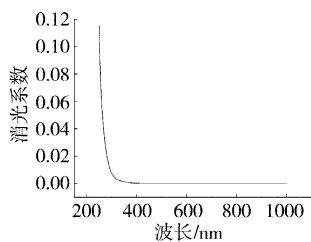


图 3 AlN 薄膜消光系数随波长的变化曲线
Figure 3 Absorption coefficient of AlN film

2.2 AlN 薄膜透射光谱分析

在波长范围为 200 nm 到 800 nm 之间测量,并获得 AlN 薄膜透射光谱(见图 4)。曲线在紫外区域 200 nm 处有一强烈的吸收谷,由光子能量 E (eV) 和波长 λ (nm) 对应关系^[7]:

$$E = \frac{12.4 \times 10^2}{\lambda} \quad (1)$$

计算可知吸收谷处光子能量为 6.2 eV,为对应于所得 AlN 薄膜的电子禁带宽度。从图 4 中还可看到,在可见光波段,透过率曲线呈现出有规律的起伏,相邻峰位对应的波长倒数差($\lambda_1^{-1} - \lambda_2^{-1}$)为一常数,因而相邻峰位对应的能量差亦为常数,计算知此常数值为 0.74 eV。可以认为,这是由于薄膜膜厚对特定波长光波满足干涉增强或消光条件所致。

薄膜在可见光波长范围(400 ~ 760 nm)的透光率始终保持在 88% 以上,其最高透光率为 90%,出现在波长为 554 nm 处。

由公式(2)可计算薄膜厚度 d :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_2 \lambda_1 - n_1 \lambda_2)} \quad (2)$$

其中, λ_1 、 λ_2 是透射光谱中两相邻波峰(波谷)的波长, n_1 、 n_2 是对应的折射率。计算得到的薄膜厚度为 234 nm,这与利用

椭圆仪拟合得到的厚度(238 nm)一致。

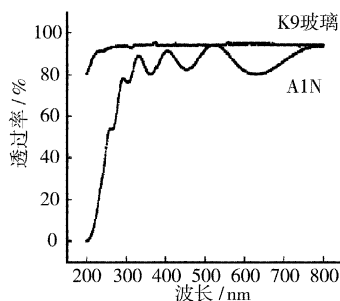


图 4 AlN 薄膜透射光谱

Figure 4 Transmission spectra of AlN film

2.3 AlN 薄膜红外光谱分析

用频率连续改变的红外光照射分子,当分子中某个化学键的震动频率和红外光的震动频率相同时,就产生了红外吸收,使红外光的透射强度减弱。特征吸收频率受分子具体环境的影响较小,在比较窄的范围内出现,彼此之间极少重叠,且吸收强度较大,很容易辨认,这是红外吸收谱用于分析化合物结构的重要依据。AlN 的红外吸收特征波数为: 737 cm⁻¹ (LO)、665 cm⁻¹ (TO₁)、630 cm⁻¹ (TO₂)。AlN 薄膜的吸收峰在 620 ~ 750 cm⁻¹ 之间,这是由 AlN 的 LO、TO₁、TO₂ 三个特征吸收峰共同作用的结果。

图 5 是在 Si 衬底上沉积的 AlN 薄膜的傅立叶变换红外吸收谱(FTIR)。从图 5 中可以看出,在 677 cm⁻¹ 处存在 1 个强烈的吸收峰,对应于 A—N 键的横光学声子震动特征峰。这里由固体物理可知,如果光波电场沿垂直或平行于晶体 c 轴进入,则将会在晶体中激发横波与纵波 2 种光学模。XRD 测试表明 Si 基底上生长的 AlN 多晶膜具有沿 c 轴的择优取向,即膜的生长方向与基底垂直,入射光沿垂直样品的方向进入 AlN 薄膜,由于光波是横波,故能与横向光学模耦合。图中明显的吸收峰,表明入射光与光学横模的耦合导致光被强烈吸收,从而不能从薄膜中透过,由此得出薄膜中已经形成了 AlN。

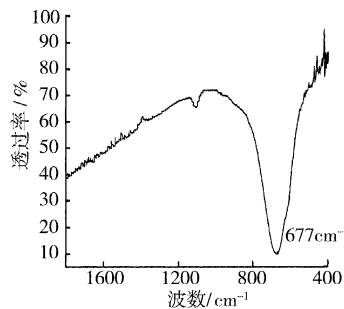


图 5 AlN 薄膜红外光谱

Figure 5 FTIR spectrum of AlN film

(下转第 31 页)

3 结 论

1) 采用静态吊片蚀刻法对新型乙醇胺碱性蚀铜液的适宜操作条件进行了研究, 所得结论如下: 1) 新型乙醇胺碱性蚀铜液的配方组成为: 85 ~ 95g/L 铜离子, 3.5 ~ 4.5mol/L 氯离子, 4.5 ~ 5mol/L 乙醇胺, 0.5 ~ 1.5g/L 的添加剂 N-甲基-2-巯基咪唑; 2) 新型乙醇胺碱性蚀铜液的最佳操作条件为: 蚀刻液的 pH 为 8.5 ~ 9.0, 蚀刻温度 55 ~ 60℃。

2) 采用动态喷淋蚀刻法对新型乙醇胺碱性蚀铜液及其循环使用的蚀刻效果进行了研究, 并与传统的氨性蚀铜液进行了对比, 所得结论如下: 新型乙醇胺碱性蚀铜液的蚀刻速率达到 20μm/min, 与传统氨类蚀刻液的蚀刻速率指标相当, 其侧蚀因子达到 2.8, 优于氨类蚀刻液, 具有良好的工业应用前景。

[参 考 文 献]

- [1] Meier, Kurt. Method for producing etched circuits [P]. US Pat: 6653055, 2003-11-25
- [2] Kehl, Ralf. Process for working up ammoniacal metal solutions [P]. US Pat.: 6045763, 2000-04-04
- [3] Seki, Hitoshi. Etching reagent and method for manufacturing electronic device [P]. US Pat: 7229569, 2007-06-12
- [4] David M A. Increasing utilization efficiency of ferric chloride etcher in industrial photochemical machine [J]. J. Environ. Monit, 1998, (1): 103-108
- [5] Culpovich, Philip. Automatic etcher regeneration system with highly accurate sensor for monitoring etcher composition [P]. US Pat:

(上接第 18 页)

3 结 论

采用磁控反应溅射法制备了 AlN 薄膜。AlN 薄膜折射率为 2.0 ~ 2.4, 在 200 ~ 300nm 远紫外光范围内具有强烈的吸收; 在 400 ~ 760nm 波长范围内, 薄膜的透过率都在 88% 以上。红外吸收光谱中, 在 677cm⁻¹ 处存在 1 个强烈的吸收峰, 说明薄膜中已经形成了 AlN。

[参 考 文 献]

- [1] 王浩敏, 林更琪, 李震, 等. TiN 及 AlN 薄膜的制备和光学性能研究 [J]. 材料、结构及工艺, 2002, 23(4): 267-269
- [2] 杨克涛, 陈光辉. AlN 薄膜的研究进展 [J]. 山东陶瓷, 2005, 28(1): 17-20
- [3] 刘思用, 林立, 杨武保, 等. AlN 薄膜的离子反应镀工艺优化及分析 [J]. 表面技术, 2007, 36(3): 37-39
- [4] 乔保卫, 刘正堂, 李阳平, 等. 工艺参数对磁控反应溅射 AlN 薄膜沉积速率的影响 [J]. 西北工业大学学报, 2004, 22(2): 260-263
- [5] Igor V Svadkovski. Optical and mechanical properties of AlN thin films

6551521, 2003-06-16

- [6] Donald G B. Cupric chloride regeneration [J]. The Journal of Photo Chemical Machining Institute, 1991, (4): 15-17
- [7] David M A. The potential of oxygen for regeneration of spent ferric chloride etcher solutions [J]. The Journal of Photo Chemical Machining Institute, 1995, (6): 3-6
- [8] 李珍. 精细导线 PCB 图像转移研究 [J]. 印制电路信息, 2003, (7): 32-35
- [9] 叶瑾亮, 李伟浩. 碱性蚀刻盐的研制 [J]. 广东化工, 2002, (4): 2-4
- [10] 张杭贤. 碱性蚀刻的过程控制 [J]. 印制电路信息, 2005, (6): 43-46
- [11] 蔡坚, 马莒生. 蚀刻液中影响 Cu 蚀刻速度的因素研究 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(S1): 61-65
- [12] 吴伟明. 绿色缓蚀剂氨基酸在抑制金属腐蚀方面的应用 [J]. 表面技术, 2006, (6): 51-52
- [13] 寿莎. 蘸水笔蚀刻技术 (DPN) 影响因素分析 [J]. 表面技术, 2007, 35(2): 6-8
- [14] 李德良. 从含铜废液中分离铜的方法及其设备 [P]. 中国专利: CN0315367, 2003-08-25
- [15] Li D L. Selective separation of copper by membrane-electro-winning and the recycling of copper etchers [J]. J. Central South Uni., 2005, (S): 235-238
- [16] 李德良. 以溶剂萃取技术从 PCB 蚀铜液中回收铜的方法 [P]. 中国专利: CN101008052, 2006-11-07
- [17] 程能林. 溶剂手册 [M]. 3. 北京: 化学工业出版社, 2002. 906-907
- [18] 梁芳珍. 水杨醛缩乙醇胺 Cu(II) 配合物的合成和晶体结构 [J]. 无机化学学报, 2006, (1): 115-118
- [19] 尹业高, 李丹, 吴涛. Schiff 碱 Cu(II) 配合物的结构、光谱及电化学性质 [J]. 化学学报, 2002, 60(11): 2011-2016

deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Journal of Xi'an Institute of Technology, 2006, 26(3): 237-241

- [6] 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): 55-58
- [7] 董浩, 黎明锴, 刘传胜, 等. 中频脉冲磁控溅射制备氮化铝薄膜 [J]. 武汉大学学报 (理学版), 2002, 48(3): 340-341

专利名称: 同时对物体进行涂层和成型的方法与装置

专利申请号: 02815425.8 公开号: CN1538883

申请日: 2002-08-07 公开日: 2004-10-20

申请人: 德国肖特·格拉斯公司

本发明涉及一种用于同时对物体进行涂层和成型的方法和装置, 其包括下列步骤: 将用于成型一成型物体的模具的两个半模组装在一起并使之贴合; 将一种注射材料注入到半模中, 以便形成一成型物体; 将成型物体抽成真空; 将一种气体通入到成型物体中; 在成型物体中引发等离子体, 以便在成型物体的内面上沉积一个涂层; 在结束涂层以后, 将所述半模相互分开, 以便放出成型物体。