

# 反应淀积氮化铝薄膜及其性质的研究

汪洪海 郑启光 丘军林

(华中理工大学激光技术国家重点实验室 武汉 430074)

**提要** 实验使用脉冲激光熔蚀金属铝靶,使溅射的物质粒子和真空室中的氮气反应以淀积氮化铝(AIN)薄膜,淀积时引入氮气直流放电以促使Al和N发生完全反应制备高质量符合化学计量比的AIN薄膜。讨论了脉冲能量密度、基底温度、气体放电对所沉积薄膜组织结构的影响。实验结果表明,当 $D_E = 1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $P_{N_2} = 13.333 \text{ kPa}$ ,  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ ,  $V = 650 \text{ V}$ ,  $f = 5 \text{ Hz}$ ,  $d_{S-T} = 4 \text{ cm}$ 时,高质量的AIN薄膜被成功地沉积于Si(100)基片上。分析表明薄膜是具有高取向性的AIN(100)多晶膜,薄膜的能带间隙约为6.2 eV,其电阻率和击穿电场分别为 $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $3 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

**关键词** 准分子激光,反应淀积,AIN薄膜

## 1 引言

氮化铝(AIN)属于Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体( $E_g = 6.2 \text{ eV}$ ),具有极高的超声传输速度,极大的机电耦合常数和较小的传输损耗而在表面声(SAW)器件领域有潜在的应用价值<sup>[1]</sup>。为了满足SAW器件中纵波和横波传输的需要, $a$ 轴和 $c$ 轴取向的AIN薄膜都是必要的。然而在有关AIN薄膜的文献中,绝大多数是关于AIN(001)膜<sup>[2,3]</sup>的报道,对于 $a$ 轴取向的AIN(100)薄膜鲜有提及。

本文将气体放电增强准分子激光溅射反应沉积法用于制备AIN薄膜,该方法将气体放电和激光溅射两个过程结合起来,在准分子激光脉冲轰击铝靶导致靶材粒子喷射飞行的同时,引入直流电压促使真空室内的氮气发生放电现象,增强氮的化学活性,有利于反应形成AIN。文章报道了在较低的基底温度( $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ )时,在Si(100)基片上成功地沉积出高取向性的AIN(100)薄膜,分析测试了所沉积薄膜的性质并研究讨论了诸参数的影响。

## 2 实验过程

实验装置如图1。真空室被预抽到 $10^{-4} \text{ Pa}$ 的真空度。使用德国Lambda Physic EMG 201 MSC准分子激光器。当基底被加热到一定的温度时,充入预定压强的高纯氮气(99.999%)。XeCl准分子激光(波长为308 nm,脉宽为28 ns)被长焦距(310 mm)的旋转透镜聚焦于高纯铝靶(99.9999%)上,焦点大小为 $\phi 3 \text{ mm}$ 。随着透镜的旋转,聚焦激光束以1/8 Hz的频率扫描铝靶保证淀积的薄膜厚度分布均匀。扫描轨迹如图1左上角的小图所示。实验中使用双灯加热基片,并使用热电耦控制基片温度。在靶和基底之间置有直流放电环,两极加上一定的直流电

压使基靶之间形成一稳定的气体放电区。所加的直流电压通过调压器可以变化。表 1 是实验条件。

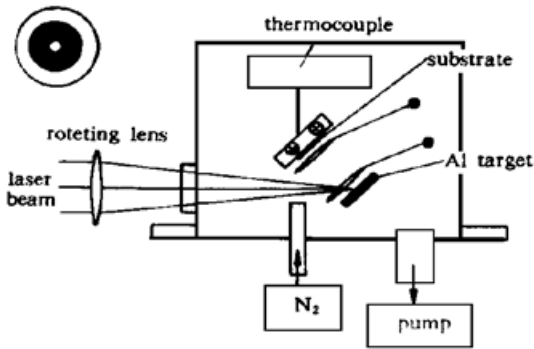


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental set-up

表 1 实验条件

Table 1 Experimental conditions for AlN films	
laser energy density $D_E$	$0.2 \sim 2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$
pulse frequency $f$	5 Hz
$\text{N}_2$ pressure $P_{\text{N}_2}$	$1 \sim 200 \times 133.33 \text{ Pa}$
substrate temperature $T_{\text{sub}}$	$50 \sim 600^\circ\text{C}$
discharge voltage $V$	$0 \sim 750 \text{ V}$
substrate-target distance $d_{\text{s-t}}$	4 cm

实验使用  $p$ -Si(100) 和石英玻璃基片。硅片大小为  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ , 石英玻璃大小为  $\Phi 3 \text{ cm}$ 。基片被仔细清洗后待用。沉积过程保持靶和基片之间的氮气稳定放电。沉积结束后在真空室内充入氮气使其自然冷却后取出。分析测试所制备薄膜的组织结构特征、光学和电学性质。结果表明在实验条件合适时所制备的薄膜是高质量的 AlN 多晶膜。

### 3 结果和分析

#### 3.1 淀积参数的影响

为了制备出在表面声器件中有重要应用价值的高质量 AlN(100) 膜<sup>[4]</sup>, 实验使用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射研究了不同沉积条件时所制备的薄膜的组织结构特征, 分析各淀积参数对成膜的影响。

激光能量密度是一个重要的因素。激光淀积薄膜的主要缺点是所制备的薄膜上存在靶物质未晶化的小液滴, 这在一定程度上会损害膜的性质。本实验由于真空室中充有一定压强的氮气, 它们能有效地阻止这种小液滴到达基底, 但过大的脉冲能量密度仍会使一部分液滴沉积在膜上, 因此适当的激光能量密度是必要的。图 2 是不同激光能量密度时沉积薄膜的 SEM 照片。图 2(b) 中小点有明显的圆珠形液滴特征。其 X 射线衍射谱图如图 3(d), 出现了 Al(420) 的衍射峰, 证明薄膜中有未反应的 Al 存在, 而图 2(a) 样品的表面光滑, X 射线衍射谱

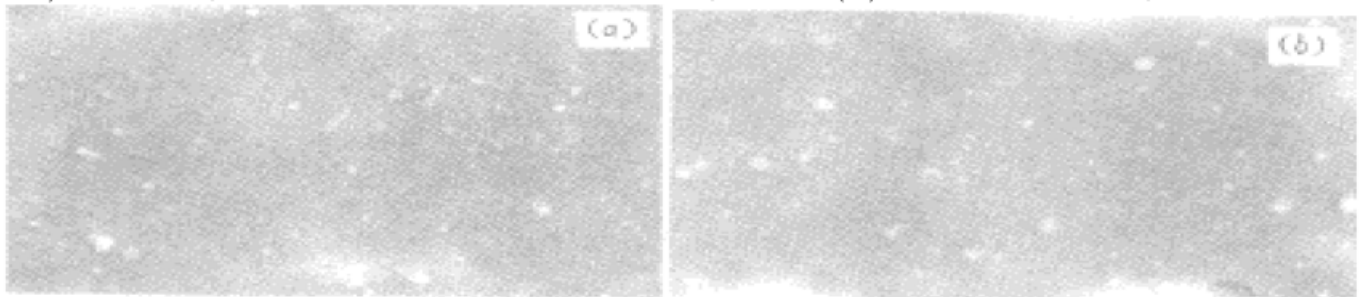


图 2 不同激光能量密度沉积 AlN 薄膜的 SEM 照片(放大 5000 倍)

Fig. 2 Surface morphology and micro-structure of AlN films on Si(100) wafers under SEM (5000 $\times$ )  
(a)  $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 13.333 kPa,  $200^\circ\text{C}$ , 650 V, 5 Hz, 4 cm; (b)  $2.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 13.333 kPa,  $200^\circ\text{C}$ , 650 V, 5 Hz, 4 cm

中只有强烈的 AlN(100) 衍射峰, 见图 3(b)。所以只要选择适当的激光能量密度, 是可以得到高质量择优取向的 AlN 薄膜的。

就基底温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) 而言, 薄膜制备一般可分为高温成膜 (700~1300°C) 和低温成膜 (20~500°C)。低温成膜因为有许多优点而被日益重视。图 3(a)~(c) 是不同基底温度时沉积薄膜的 X 射线衍射谱图。在  $T_{\text{sub}} = 50^\circ\text{C}$  时, AlN(100) 衍射峰极弱, 随着  $T_{\text{sub}}$  的上升, 其衍射强度迅速增大, 当  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$  时, AlN(100) 衍射峰高且尖锐, 说明这时的薄膜有着极好的取向性, 但当  $T_{\text{sub}}$  达到 400°C 后, 衍射强度反而下降, 见图 3(c)。其原因可能由于高温时其他物质扩散进入晶格的缘故<sup>[3]</sup>。已有文献中未见在基底温度只有 200°C 时能获得如此高取向性的 AlN(100) 膜的报道。

沉积过程中引入气体放电是为了提高 Al 和 N 的反应能力。放电产生的大量  $\text{N}_2^*$ ,  $\text{N}_2^+$  带电粒子具有极强的化学活性, 容易和铝反应形成 AlN 分子, 对反应制备符合化学计量比的 AlN 薄膜起着重要的作用<sup>[5]</sup>。没有气体放电时, 虽然激光脉冲经过真空室的氮气时也会使一部分氮气分子电离产生带电粒子, 但其数量远不足于提供基片表面附着的 Al 原子完全反应生成 AlN。图 3(e) 的衍射谱图有力地说明了这一点, 无气体放电沉积薄膜中含有大量的单质铝。

总之, 激光能量密度、基底温度和气体放电诸因素极大地影响着所沉积薄膜的组织结构。为了制备得到符合化学计量比高取向性的 AlN(100) 多晶膜,

经过反复试验, 终于在优化实验条件  $D_E = 1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $f = 5 \text{ Hz}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 13.333 \text{ kPa}$ ,  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ ,  $V = 650 \text{ V}$ ,  $d_{\text{ST}} = 4 \text{ cm}$  时, 在 Si(100) 基片上制备出有很好取向性、表面光滑、结构致密的 AlN(100) 多晶膜, 见图 2(a) 及图 3(b)。并分别测试了此时薄膜的光学和电学性质。

### 3.2 薄膜的光学特性

AlN 薄膜在可见光波段是透明的。为了测试薄膜的 UV-visible 透过率曲线, 以熔融石英玻璃为基片制备了 AlN 薄膜, 图 4 是其 UV-visible 透过率曲线图。当波长大于 200 nm 时基本上是透明的, 曲线在 200 nm 附近剧烈变化, 当  $\lambda = 200 \text{ nm}$  时透过率为零, 由光子能量-波长对应公式  $E(\text{eV}) = 12.4 \times 10^2 / \lambda(\text{nm})$  可计算得到  $E(\text{eV}) = 6.2 \text{ eV}$ , 和 AlN 晶体的能带间隙相符, 证明所制备的薄膜是符合化学计量比 AlN 膜。透过率曲线的剧烈变化也反映了所制备薄膜的光滑致密。

### 3.3 薄膜的电学特性

为测试薄膜的电学特性, 在 Si(100) 基片上沉积了大约 150 nm 的 AlN 薄膜, 然后在薄膜

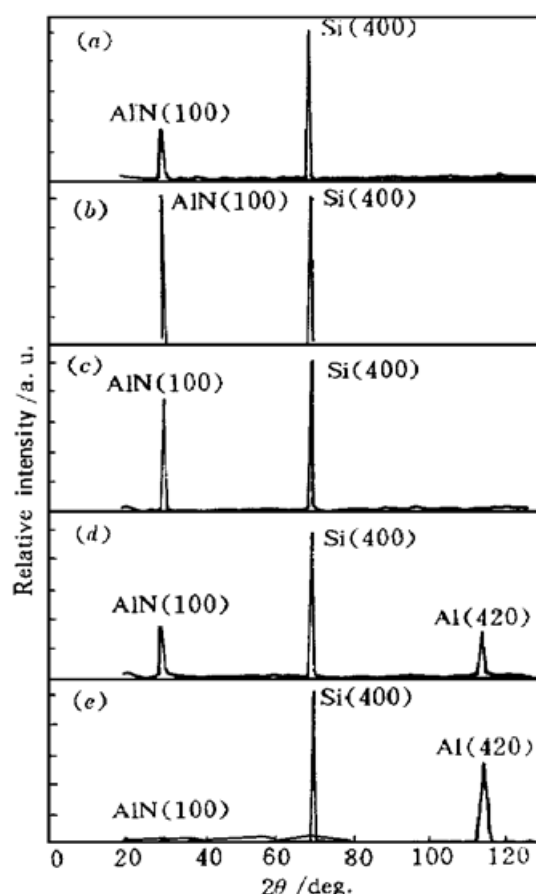


图 3 不同条件制备的 AlN 薄膜的 X 射线衍射谱图

Fig. 3 XRD pattern of AlN films

- (a)  $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 13.333 kPa,  $50^\circ\text{C}$ , 650 V, 5 Hz, 4 cm; (b)  $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 13.333 kPa,  $200^\circ\text{C}$ , 650 V, 5 Hz, 4 cm; (c)  $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 13.333 kPa,  $400^\circ\text{C}$ , 650 V, 5 Hz, 4 cm; (d)  $2.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 13.333 kPa,  $200^\circ\text{C}$ , 650 V, 5 Hz, 4 cm; (e)  $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 13.333 kPa,  $200^\circ\text{C}$ , 0 V, 5 Hz, 4 cm

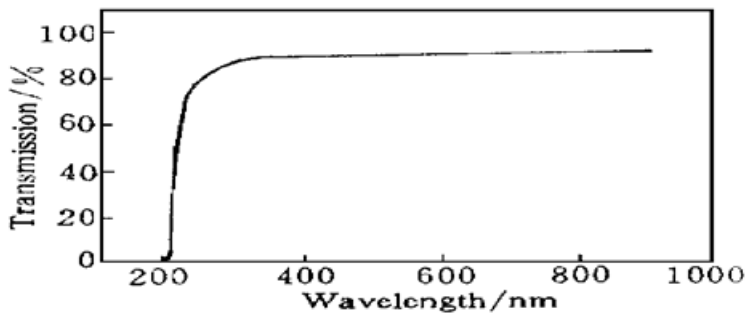


图 4 AlN 薄膜的紫外-可见波段透过率曲线

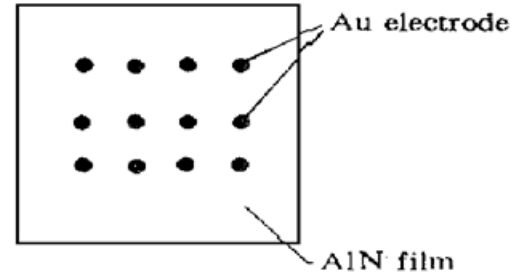


图 5 薄膜上镀金的点电极

Fig. 4 UV-visible spectrum of AlN films deposited on quartz glass ( $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $13.333 \text{ kPa}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $650 \text{ V}$ ,  $5 \text{ Hz}$ ,  $4 \text{ cm}$ )

上使用 XeCl 准分子激光熔蚀淀积 Au 膜作为点电极(如图 5, 电极直径为  $\phi 630 \mu\text{m}$ , 厚度为  $500 \text{ nm}$ ) 以组成 MIM (Metal-Insulator-Metal) 结构测量 AlN 薄膜的  $I-V$  特性, 测试在室温下进行。多次测试的平均值表明, 薄膜的电极率约为  $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ , 击穿电场为  $3 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。此结果说明所沉积的薄膜具有极好的绝缘性能, 作为绝缘膜也有其应用价值。

### 参 考 文 献

- 1 Yasumi Koiyashi, Navki Tanaka, Hiroaki Okano *et al.*. Characteristics of surface acoustic wave on AlN thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**(5B): 2668~ 2673
- 2 Leonard V. Interrante, Wei Lee. Preparation and properties of aluminum nitride films using an organometallic precursor. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**(2): 472~ 478
- 3 M. Penza, M. F. De Riccardis, L. Mirengi *et al.*. Low Temperature growth of rf reactively planar magnetron-sputtered AlN films. *Thin Solid Films*, 1995, **259**: 154~ 162
- 4 M. Ishihara, H. Yumato, T. Tsuchiya *et al.*. Effect of bias voltage on AlN thin films prepared by electron shower method. *Thin Solid Films*, 1996, (281~ 282): 321~ 323
- 5 Ig-Hyeon Kin, Seon-Hyo Kin. Effect of  $\text{N}_2^+$  ion bombardment on the compositional change and residual stress of AlN films synthesized by ion beam assisted deposition. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1995, **A13**(6): 2814

## Study of the Preparation and Properties of AlN Films by Reactive Deposition

Wang Honghai Zheng Qiguang Qiu Junlin

(The State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract** AlN (Aluminum Nitride) thin films have been prepared with reaction between Al and nitrogen under the conditions of excimer laser irradiation of an aluminum target and nitrogen discharge the while. The effect of laser energy density, substrate temperature, and gas-discharging on the composition and construction of the films was discussed. The stoichiometrical preferred-orientation AlN (100) polycrystalline films were deposited on Si (100) wafers with  $D_E = 1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 13.333 \text{ kPa}$ ,  $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ ,  $V = 650 \text{ V}$ ,  $f = 5 \text{ Hz}$ , and  $d_{\text{S-T}} = 4 \text{ cm}$ . The testing results show the band gap, the resistivity and the breakdown electric field of the films are  $6.2 \text{ eV}$ ,  $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  and  $3 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  respectively.

**Key words** excimer laser, reactive deposition, AlN films