

激光熔蚀反应淀积 AlN 薄膜残余应力及热稳定性的研究

汪洪海^{1,2} 郑启光² 丘军林² 熊贵光¹ 田德成¹

(¹ 武汉大学物理系 武汉 430072; ² 华中理工大学激光技术国家重点实验室 武汉 430074)

提要 激光熔蚀反应淀积于 Si(100), Si(111) 基底上的 AlN 薄膜是高质量高取向性的 AlN 多晶膜, 薄膜与基底的取向关系为 AlN(100) // Si(100), AlN(110) // Si(111)。薄膜具有较低的残余应力和较好的热稳定性。实验结果表明, 当氮气压强和放电电压分别为 100×133.33 Pa 和 650 V 时, 薄膜的残余应力低于 3 GPa。此样品在纯氧环境 500°C 时, 经过 3 h 的退火, 红外吸收谱检测未发现有 Al₂O₃ 特征峰出现。对 AlN/Cu 双层膜的研究表明所制备的 AlN 薄膜在金属薄膜的防护上也有潜在的应用价值。

关键词 AlN 薄膜, AlN/Cu 双层膜, 残余应力, 热稳定性

1 引言

由于 AlN 材料具有大禁带宽度、高热传导率系数、高硬度、好的热和化学稳定性, 以及在半导体、光电压电方面独特的性质, 在光电器件、微电子器件应用上具有不可估量的潜力^[1]。制备薄膜样品一般使用化学气相淀积法(CVD)^[1]或溅射淀积法^[2,3]。然而由于 CVD 法淀积的薄膜致密性较差, 薄膜的热稳定性和化学稳定性也较差。溅射淀积法所制备的薄膜存在较大的残余应力, 对薄膜的机械性能(如薄膜的附着性及耐磨性等)将产生不可避免的影响。

综合考虑上述两种方法的优缺点, 我们提出了气体放电增强脉冲激光溅射反应淀积制备 AlN 薄膜的方法, 已经成功制备出高质量、符合化学计量比的 AlN 薄膜, 薄膜表面光滑, 结构致密, 择优取向性好, 有较好的化学稳定性^[4,5]。本文对薄膜的残余应力、热稳定性及其在金属防护方面的作用作了一定的探索研究。结果表明, 使用激光反应淀积制备的 AlN 薄膜的残余应力较小, 具有良好的热稳定性, 且在金属表面和金属薄膜的保护方面具有一定的应用前景。

2 实验过程

实验装置及过程参考文献[4]。基底分别使用 *p*-Si(100), *n*-Si(111) 晶片及熔融石英玻璃片。基底在实验前仔细清洗。淀积前真空室预抽至 10^{-4} Pa。实验使用 XeCl 准分子激光(波长 308 nm, 脉宽 28 ns), 脉冲能量密度和脉冲频率分别为 $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 5 Hz。基底-靶间距 4 cm。在不同的氮气压强、气体放电电压和基底温度下所制备的 AlN 薄膜样品, 分别使用电子扫

描电镜(JSM-53C)及 X 射线衍射法观察分析样品的微观结构、晶向特征和薄膜残余应力。

通过比较所制备薄膜在化学纯氧气环境下退火前后的红外特征吸收谱曲线的变化对 AlN 薄膜的热稳定性(即抗氧化性)进行研究。AlN 和 Al₂O₃ 的红外特征吸收峰分别在 650 cm⁻¹和 460 cm⁻¹附近。当 AlN 薄膜在氧中退火时,若薄膜吸氧反应生成 Al-O 键,在吸收谱线中必然会出现 460 cm⁻¹的特征峰,以此判断所淀积薄膜的抗氧化能力。

为研究 AlN 薄膜在金属防护方面的性能,实验制备了 AlN/Al 和 AlN/Cu 双层膜。双层膜使用石英玻片为基底。首先在真空(10⁻⁴ Pa)下,使用脉冲 XeCl 激光熔蚀法(脉冲能量密度和脉冲频率分别为 1.0 J·cm⁻², 10 Hz)在玻片上淀积一层金属膜(厚度 200 nm),然后如上法原位反应淀积 AlN 薄膜。通过比较双层膜在大气环境下退火前后紫外-可见吸收谱的变化研究薄膜对金属薄膜的防护能力。

3 实验结果

3.1 薄膜的微观结构

X 射线衍射分析表明,淀积薄膜的微观结构与氮气压强、放电电压及基底温度均有关。研究证明,当氮气压强和放电电压分别为 100×133.33 Pa 及 650 V 时,所制备的薄膜是结构单一的 AlN 多晶膜,薄膜的择优取向性随淀积温度的上升而增加。在基底温度为 200℃时,薄膜的择优取向性最好。当使用 p-Si(100) 和 n-Si(111) 基底时,薄膜和基底的取向关系分别为 AlN(100) // Si(100), AlN(110) // Si(111)。但当基底温度继续上升时,薄膜的取向性反而下降。在熔融石英玻片上淀积的薄膜均为非晶态膜。对于双层膜而言,AlN/Al 双层膜的 X 射线衍射谱上出现微弱的 AlN 晶相衍射峰,而在铜膜(AlN/Cu)上淀积的 AlN 膜是非晶态的。

3.2 薄膜的残余应力

薄膜的残余应力与薄膜的机械性能密切相关。小的薄膜应力预示着薄膜有较好的附着性和耐磨性。本文使用 X 射线衍射法研究制备薄膜的残余应力。图 1(a), (b) 是在 200℃时,不同的氮气压强和放电电压时所制备薄膜的应力变化曲线。由图可知,薄膜的残余应力均为压应力,且应力大小随氮气压强的减少而增加,随放电电压的上升而下降。

分析认为,薄膜压应力与“原子钉扎”效应^[3]有关。当光脉冲聚焦入射铝靶表面时,靶体表

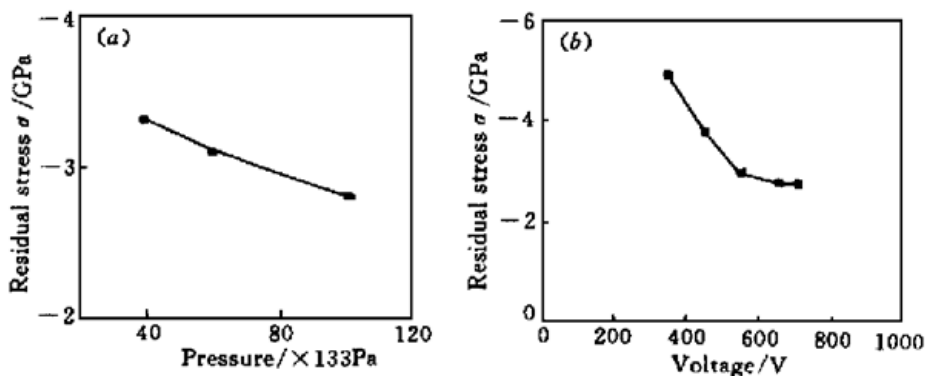


图 1 薄膜残余应力与氮气压强及放电电压的关系

(a) 残余应力与气压的关系; (b) 残余应力与放电电压的关系

Fig. 1 Dependence of the residual stress on nitrogen-pressure and discharge-voltage

(a) the residual stress vs nitrogen-pressure; (b) the residual stress vs discharge-voltage

面吸收能量, 剥离喷发产生溅射, 当溅射飞行的高速粒子到达基底或已淀积薄膜表面时, 飞行粒子会由于“原子钉扎”效应而冲击“挤入”已淀积薄膜内部, 导致淀积薄膜表面形变膨胀而产生压应力。随着氮气压强的下降, 到达薄膜表面的入射原子速度和密度都将增加, “原子钉扎”效应更为明显, 形变更更为剧烈, 因此薄膜中的压应力也将更大。至于放电电压的影响, 分析认为, 当气体放电产生的大量带电粒子频繁撞击薄膜表面时, 带电粒子所携带的动能将转化为膜面的振动能, 这种振动会带动存在于薄膜表面及内部的亚稳点, 即应力点振动回到稳态, 使得固化于薄膜内的微观应力得到释放, 因而降低了薄膜的残余应力。放电电压的增大, 将使振动增强, 进一步降低薄膜的残余应力。正是上述两种相辅相成的过程, 使制备的薄膜有较小的残余应力。由图 1 可知, 当氮气压强和放电电压分别为 $100 \times 133.33 \text{ Pa}$ 和 650 V 时, 薄膜的残余应力小于 3 GPa , 低于一般溅射淀积 AlN 薄膜 6 GPa 左右^[3]的残余应力。

3.3 薄膜的热稳定性

实验使用红外吸收谱仪 (Hitachi, 250-50, Infrared Spectroscopometer) 测试比较薄膜样品在纯氧环境中, 在不同的退火温度和时间时退火前后红外吸收谱的变化情况来测定薄膜的热稳定性 (即抗氧化性)。测试样品均以 Si(100) 为基底。退火温度和时间分别为 $100^\circ\text{C} // 3 \text{ h}$ (即在 100°C , 保温退火 3 h), $300^\circ\text{C} // 3 \text{ h}$, $500^\circ\text{C} // 1 \text{ h}$, $500^\circ\text{C} // 2 \text{ h}$, $500^\circ\text{C} // 3 \text{ h}$ 。结果发现, 在 100°C 和 300°C 时, 薄膜的红外吸收谱没有明显变化, 当在 500°C 时, 出现新的吸收峰, 且随退火时间的增加更为显著, 如图 2 所示。新吸收峰位于 1075 cm^{-1} 附近, 与 Al_2O_3 的特征吸收峰并不相符, 分析表明, 这是 SiO_2 的红外特征吸收峰。因此可以说, 使用本方法制备的 AlN 薄膜具有较好的热稳定性, 在 500°C 经 3 h 退火后, 也未检测到 Al-O 键特征吸收峰的存在, 说明 AlN 并未被氧化而出现 Al_2O_3 , 而只有基底 Si 被氧化出现 Si-O 键的特征峰。

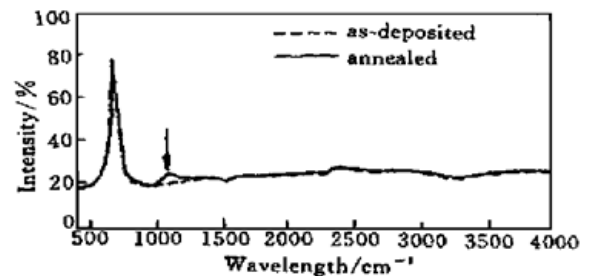


图 2 AlN 膜于 500°C , 3 h 退火前后的红外吸收谱曲线

Fig. 2 The infrared spectrum of AlN films as-deposited and annealed (at 500°C , for 3 h)

为了解该薄膜在材料防护方面的能力, 我们制备了 Cu 膜 (用于对比实验) 和 AlN/Cu 双层膜, 图 3 分别是 Cu 膜和双层膜在大气中退火前后紫外吸收谱 (Shimadzu, UV-365) 的变化。

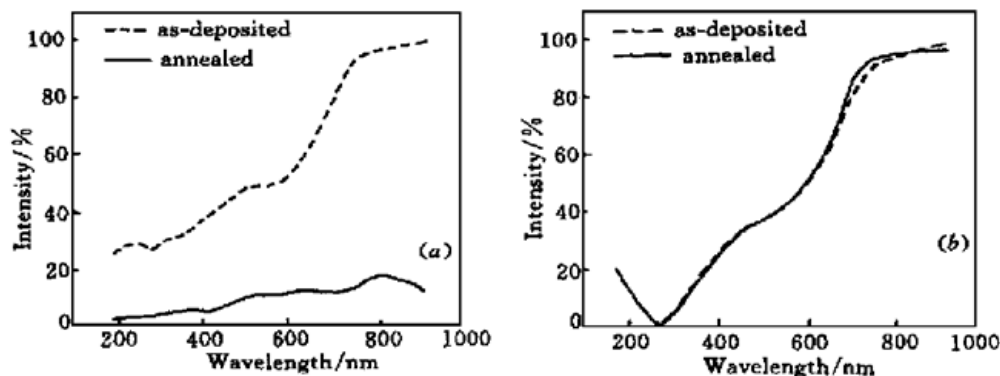


图 3 Cu 膜和 AlN/Cu 双层膜退火前后的紫外吸收谱曲线

(a) Cu 膜; (b) AlN/Cu 双层膜

Fig. 3 The UV spectra of Cu films and AlN/Cu dual-layer films as-deposited and annealed

(a) Cu films; (b) AlN/Cu dual-layer films

可以发现,对于 Cu 膜而言,谱线有显著的变化,而对于 AlN/Cu 双层膜,吸收谱几乎没有变化,表明致密的 AlN 薄膜对氧有较好的阻隔作用,能够迟缓铜或其他金属的氧化过程,在金属表面及金属薄膜的防护方面具有潜在的应用价值。

4 结 论

由于制备过程中激光脉冲的溅射过程和直流气体放电过程的共同作用,所制备的 AlN 薄膜结构致密,具有较低的残余应力。AlN 薄膜有较好的热稳定性。在纯氧中 500℃, 3 h 的退火后, AlN 并未被氧化。对 AlN/Cu 双层膜的研究表明, AlN 薄膜对金属薄膜有较好的防护作用。

参 考 文 献

- 1 Leonard V. Interrante, Wei Lee. Preparation and properties of aluminum nitride films using an organometallic precursor. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**(2): 472~ 478
- 2 M. Penza, M. F. De Riccardis, L. Mirengi *et al.*. Low temperature growth of r. f. reactively planar magnetron-sputtered AlN films. *Thin Solid Films*, 1995, **259**(2): 154~ 162
- 3 Ig-Hyeon Kim, Seon-Hyo Kim. Effect of N_2^+ ion bombardment on the compositional change and residual stress of AlN film synthesized by ion beam assisted deposition. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1995, **A13**(6): 2814~ 2818
- 4 Wang Honghai, Zheng Qiguang, Qiu Junlin. Study of the preparation and properties of AlN films by reactive deposition. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1999, **A26**(1): 89~ 92 (in Chinese)
- 5 Wang Honghai, Zheng Qiguang, Wei Xueqin *et al.*. Chemical stability of AlN thin films prepared by reactively pulsed laser sputtering deposition. *Laser Journal* (激光杂志), 1998, **19**(6): 28, 46 (in Chinese)

Residual Stress and Thermal Stability of AlN Thin Films Deposited by Reactive Laser Ablation

Wang Honghai^{1,2} Zheng Qiguang² Qiu Junlin² Xiong Guiguang¹ Tian Decheng¹

¹The Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072

²The State Key Lab of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

Abstract The high quality polycrystalline AlN thin films have been deposited on the (100) and (111) Si substrates, the orientation relation between films and substrates was AlN(100) // Si(100), AlN(110) // Si(111) respectively. The AlN films have low residual stress and well thermal stability. The experimental result shows that the residual stress of AlN films prepared with 100×133.33 Pa nitrogen pressure and 650 V discharge-voltage was lower than 3 GPa. The infrared spectrum of the AlN films after annealed for 3 hours at 500℃ in pure oxygen atmosphere displayed the nonexistence of Al₂O₃. And the investigation of AlN/Cu dual-layer film showed the positive effect of AlN thin films on the protecting of metallic films.

Key words AlN thin films, AlN/Cu dual-layer films, residual stress, thermal stability