

文章编号 : 0253-2239(2002)08-0933-04

c 轴定向氮化铝薄膜的制备*

龚 辉 范正修

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 利用电子回旋共振(ECR)微波增强化学气相沉积法(PECVD)并使用氮气(N₂), 氩气(Ar)和 AlCl₃ 蒸气作为气源在直径为 6.35 cm 的(100)单晶硅片表面制备了 c 轴定向氮化铝(AIN)薄膜, 并使用 X 射线衍射仪及其 X 射线特征能谱和扫描电镜(SEM)分析了薄膜特征, 研究了微波功率、基板温度和 N₂ 流量对薄膜 c 轴定向的影响, 得到了 c 轴偏差角小于 5° 的高质量大面积 AIN 薄膜。

关键词: 电子回旋共振; 化学气相沉积; 氮化铝薄膜

中图分类号: O484.1 文献标识码: A

1 引 言

目前, 氮化铝(AIN)薄膜已应用于半导体器件的热沉、绝缘层和过渡层, 这是因为它有很好的热传导性(室温下导热系数为 100 Wm⁻¹ K⁻¹ ~ 170 Wm⁻¹ K⁻¹)、很高的介电常数(9.0)和热膨胀系数与 Si、GaN、GaAs 等匹配。另外, 它还具有很高的禁带宽度(6.2 eV), 是潜在的紫外激光发射源。尤其是随着通信业的发展, 高频波段(2 GHz ~ 3 GHz)通信日益重要, 而 AIN 薄膜具有很高的表面声波速率(5.67 km·s⁻¹)和很强的压电效应, 使得它成为高频波段通信中制备表面声波器件非常好的材料。这些应用对 AIN 薄膜的质量要求很高, 目前一些文献已经报道了通过化学气相沉积方法^[1,2]、反应溅射方法^[3,4]和分子束外延法^[5]制备 c 轴定向 AIN 薄膜。

其中化学气相沉积(CVD)方法由于易于控制和大面积制备, 已成为最为常用的制备 III-V 族薄膜的方法。但是报道中基板温度都超过 1000 °C, 这将在薄膜中引起大的内应力, 最终导致膜层断裂, 而低温制备 AIN 薄膜不仅可以消除这个缺点, 还易于实现器件的集成制备。

本文利用电子回旋共振微波增强化学气相沉积法的特点, 例如高的离子化(> 10%)、工作气压低(1.33 × 10⁻³ Pa ~ 0.133 Pa)、离子能量小(20 eV ~ 25 eV)、长寿命稳定操作等, 在低温下(350 °C ~ 550 °C)使用 N₂、Ar 和 AlCl₃ 蒸气成功地制备了 c 轴

定向 AIN 薄膜。并在不同的生长条件下, 对 AIN 薄膜的结构进行了研究, 在直径 6.35 cm Si(100)表面得到了 c 轴偏差角小于 5° 的高质量大面积 AIN 薄膜。

2 实 验

图 1 显示了电子回旋共振(ECR)反应炉示意图。真空系统由一个机械泵和一个扩散泵组成, 可以将反应炉中的压力抽至 10⁻⁵ Pa。微波振荡辐射由磁控管产生, 经矩形波导管向圆筒形等离子体发生器输入 2450 MHz 的微波, 微波功率从 0 到 1500 W 连续可调。等离子体发生器实质是一个谐振腔, 等离子体发生器外的线圈产生轴向的发散磁场。当向等离子体发生器输入气体时, 在微波能量作用下, 可产生低浓度的等离子体, 其中电子受到磁场的作用, 将以磁力线方向为轴作螺旋形回旋运动。为了使电子在磁场中产生回旋共振, 电子作回旋运动的圆频率应等于微波的圆频率。作螺旋形回旋运动的电子碰撞气体分子使之电离, 电离出来的电子又作同样的运动, 再

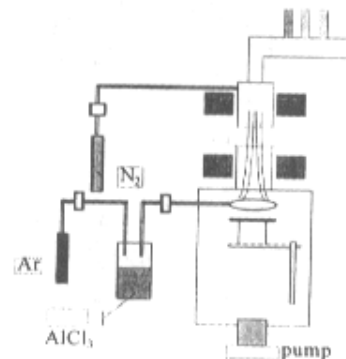


Fig. 1 ECR-CVD setup

* 德国夫朗和费研究院和中国科学院交流项目资助课题。

E-mail: gonghuilaser@citiz.net

收稿日期 2001-06-27; 收到修改稿日期 2001-08-02

使其它分子电离,因而形成高密度均匀的等离子体。而磁场线图形式的磁场分布使等离子体向衬底方向减弱,电子在磁场作用下向衬底方向运动而形成空间负电荷积累,由此产生一个静电场,使等离子体中带正电的离子向衬底运动,形成薄膜沉积。高纯度(99.999%) N_2 是从反应炉最顶端导入作为等离子体气源,而高纯度(99.999%) Ar 气作为 $AlCl_3$ 蒸气的载气从反应炉侧部导入环形喷射器。 N_2 气和 Ar 气流量由精密流量计控制。 $AlCl_3$ 蒸气流量由调节 $AlCl_3$ 饱和蒸气压和 Ar 气流量控制。 $AlCl_3$ 在常温下是白色粉末结晶体(无毒),放入不锈钢加热瓶中加热,并保持温度在 $100\text{ }^\circ\text{C}$,此时 $AlCl_3$ 的蒸气压是 130 Pa 。导入 $AlCl_3$ 蒸气的管子也被加热到 $100\text{ }^\circ\text{C}$,以防止蒸气凝结在导气管内。直径为 6.35 cm 的(100)单晶硅片被放在置于反应炉中央的钼(Mo)载物台上,钼载物台将被电热丝加热到所需反应温度,并利用温控仪控制温度。单晶硅片在放入反应炉前在酒精超声池中清洗 20 min 。在反应制备过程中会有氯气(Cl_2)产生,但由于反应压强很低并使用保护气体, Cl_2 气未对真空系统产生腐蚀作用。在整个实验过程中, Ar 气流量和 $AlCl_3$ 蒸气压保持恒定,通过真空系统控制反应压强稳定在 0.28 Pa 。改变微波功率、 N_2 气流量和基板温度,研究不同生长条件下 AlN 薄膜结构的特征。薄膜沉积时间均为 60 min ,沉积速率大约在 $6\text{ nm/min}\sim 10\text{ nm/min}$ 。 AlN 薄膜的形貌由扫描电镜观察,薄膜成份由X射线特征能谱分析,并使用X射线衍射仪测量薄膜的方向性。

3 结果和讨论

图2显示了 500 W 微波功率下生长薄膜的扫描电镜图(N_2 气流量为 $80\text{ cm}^3/\text{min}$,基板温度为

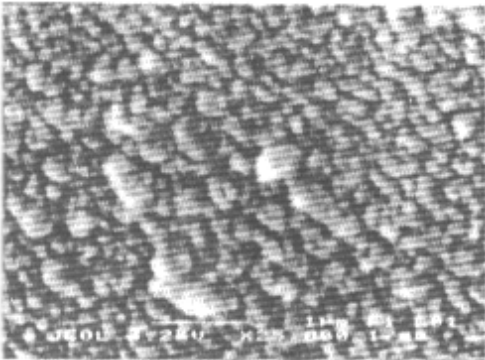


Fig.2 SEM morphology of AlN film deposited at 500 W microwave power

$350\text{ }^\circ\text{C}$)。从图中可以看到晶形不完整,薄膜呈现不定形。通过X射线特征能谱分析薄膜成份,结果如图3所示。发现在 500 W 微波功率下,能谱中有一个很强的 Al 峰,而 N 峰很弱。结合扫描电镜图分析,薄膜可能是 Al 和 AlN 的混合膜,这主要是因为低功率微波产生较低的气体活化率,使反应不能充分进行,造成成膜质量下降,出现 Al 和 AlN 的混合膜。

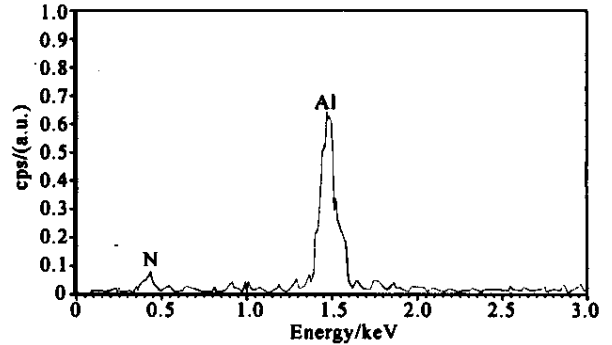


Fig.3 EDX spectrum of AlN film deposited using 500 W microwave power

图4分别显示了 650 W 和 800 W 微波功率下薄膜扫描电镜图,从图中可以看到,薄膜呈现明显的多晶结构。在 800 W 微波功率下,薄膜还呈现一定的方向性。为了进一步分析薄膜的方向性,使用X

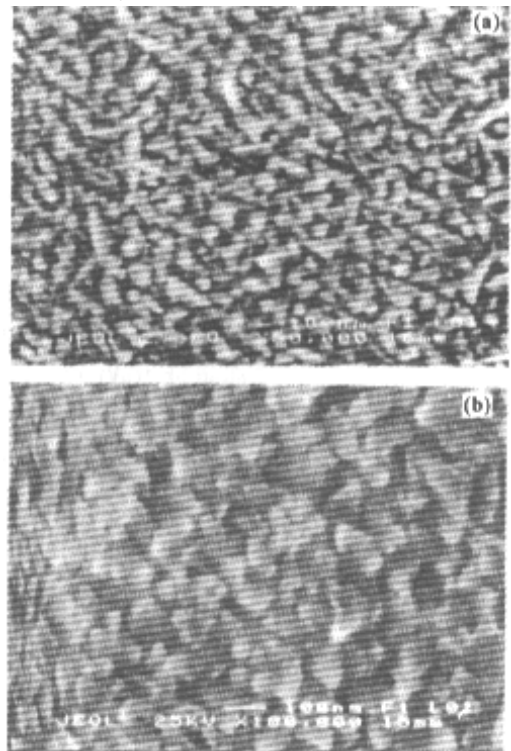


Fig.4 SEM of AlN films under different microwave power (a) ECR microwave power 650 W ; (b) ECR microwave power 800 W

射线衍射仪测量了结晶方向,在 650 W 时出现 (0002) (0004) (1000) (1100) 和 (2000) 峰,表明薄膜向任意方向生长。而在 800 W 时,仅存在 AlN (0002) 峰和一个小的 (0004) 峰,如图 5 所示 (θ 为 X 射线衍射角) 表明薄膜呈现 *c* 轴定向,测定了 *c* 轴标准偏差角为 7.7° 。

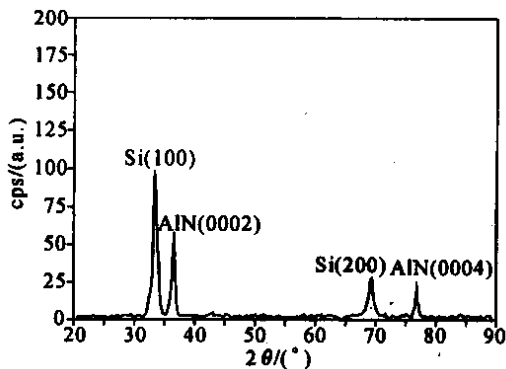


Fig. 5 XRD pattern for AlN film deposited using 800 W microwave power

为了进一步研究生长参量对 AlN 薄膜定向程度的影响,研究了不同基板温度和不同 N_2 流量对薄膜定向的影响,表 1 显示了不同生长条件的 AlN 薄膜定向结果。

Table 1. AlN film orientation under different growth conditions

No.	microwave power / W	substrate temperature / $^\circ\text{C}$	N_2 flow / (cm^3/min)	<i>c</i> -axis standard deviation ($^\circ$)
1	800	350	80	7.7
2	800	450	80	6.9
3	800	550	80	5.5
4	800	550	70	5.0
5	800	550	60	4.7

从表中可以清楚地看到,在微波功率 800 W 不变的情况下,随着基底温度从 350°C 和 450°C 到 550°C 的变化,*c* 轴定向偏差角度从 7.7° 和 6.9° 到 5.5° 转变,*c* 轴定向性变得更好。说明了基板温度增加将加强 N_2 和 AlCl 的活化反应,改善薄膜的结晶生长。改变 N_2 气流量从 $80\text{ cm}^3/\text{min}$, $70\text{ cm}^3/\text{min}$ 到 $60\text{ cm}^3/\text{min}$, N_2 气流量的减小,*c* 轴偏差角也逐渐减小,在 $60\text{ cm}^3/\text{min}$ 下的 *c* 轴标准偏差角为 4.7° 。一个可能的原因是随着 N_2 气流量的减小,将使更多的 Al 原子和离子到达基板,从而增强了活化反应而使 AlN 更好地结晶生长。图 6 显示了在微波功率为 800 W、基板温度为 550°C 和 N_2 气流量为 $60\text{ cm}^3/\text{min}$ 的条件下 AlN 薄膜的扫描电镜图,可以

看到晶形非常完整,高质量 *c* 轴定向 AlN 薄膜在低温下被成功制备。



Fig. 6 SEM of the AlN films deposited using 800 W microwave power at 550°C substrate temperature and $60\text{ sccm } N_2$ flow rate

结论 使用电子回旋共振微波增强化学气相沉积法,利用 N_2 气、Ar 气和 AlCl₃ 成功地直径为 6.35 cm 的 (100) 单晶 Si 表面制备了 *c* 轴定向 AlN 薄膜,基板温度控制在 $350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 之间。并对微波功率、 N_2 气流量和基板温度对 AlN 薄膜的结构影响进行了研究,得到如下结论:

1) 微波功率对 AlN 薄膜的制备有很大影响,当微波功率为 500 W 时,形成 Al 和 AlN 的混合膜,破坏了 AlN 薄膜的生长。随着微波功率的增加,高纯度 AlN 薄膜生成,*c* 轴定向性逐渐变好;

2) 随着基板温度增加和 N_2 气流量减小,增强了气体的活化反应从而改善了 AlN 薄膜的 *c* 轴定向性。在微波功率 800 W、基板温度为 550°C 和 N_2 气流量为 $60\text{ cm}^3/\text{min}$ 的条件下,*c* 轴标准偏差角为 4.7° ,成功地制备了高质量 AlN 薄膜。

感谢德国夫朗和费研究院薄膜和表面工程研究所在电子回旋共振 (ECR) 设备和材料方面的大力支持。

参 考 文 献

- [1] Morita M, Isogai S, Shimizu N *et al.*. Aluminum nitride epitaxially growth on silicon: Orientation relationships. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, **20**(3): L173 ~ L175
- [2] Chubachi Y, Sato K, Kojima K. Reflection high energy electron diffraction and X-ray studies of AlN films grown on Si (111) and Si (001) by organometallic chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 1984, **122**(2): 259 ~ 263
- [3] Shiosaki T, Yamamoto T, Oda T *et al.*. Low-temperature growth of piezoelectric AlN film by rf reactive planar

- magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **36**(8): 643 ~ 645
- [4] Okano H, Takahashi Y, Tanaka T *et al.*. Preparation of *c*-axis oriented AlN thin films by low-temperature reactive sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**(10):3446 ~ 3451
- [5] Yoshida S, Misawa S, Fujii Y *et al.*. Reactive molecular beam epitaxy of aluminium nitride. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1979, **16**(8) 990 ~ 995

Preparation of *c*-Axis Oriented AlN Film

Gong Hui Fan Zhengxiu

(*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

(Received 27 June 2001; revised 2 August 2001)

Abstract: The *c*-axis oriented AlN films on Si (100) substrates diameter of 6.35 cm are prepared using N₂, Ar and AlCl₃ vapour via electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition. The characterization of film is investigated by means of X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray analysis and scanning electron morphology. The dependences of the *c*-axis orientation of the AlN film on the microwave power, substrate temperature and N₂ flow rate are studied. High quality AlN films of large-area and *c*-axis standard deviation less than 5° are obtained.

Key words: electron cyclotron resonance (ECR); chemical vapor deposition; AlN film