

沉积参数及退火条件对 AlN 薄膜电学性能的影响

周继承, 胡利民

(中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083)

摘 要: 利用射频反应磁控溅射在 Si(100)基底上沉积 AlN 介质薄膜, 并在不同温度下对薄膜进行快速退火。通过抗电强度测试仪、电容电压测试 $C-V$ 、X 射线衍射仪、电子能谱仪、原子力显微镜和椭圆偏振仪等研究薄膜的击穿电压、介电常数、晶体结构、化学成分、表面形貌及薄膜的折射率。结果表明: 溅射功率和溅射气压对薄膜的击穿电压有很大的影响, 溅射功率为 250 W, 气压为 0.3 Pa 时薄膜的抗电性能较好; 薄膜的成分随溅射气压发生变化, N 与 Al 摩尔比最高达到 0.845; 随退火温度的增加, 薄膜晶体结构发生非晶—闪锌矿—纤锌矿的转变; 薄膜的折射率随退火温度的升高而增加。

关键词: AlN 薄膜; 磁控溅射; 击穿电压; 快速退火

中图分类号: TN 304.055; TN 305.8

文献标识码: A

Effect of deposition parameters and RTA conditions on electrical properties of AlN thin films

ZHOU Ji-cheng, HU Li-min

(School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: AlN dielectric thin films were deposited on N type Si(100) substrate by reactive radio frequency magnetron sputtering under different sputtering-power and total pressure. And rapid thermal annealing (RTA) was preformed on these films respectively for 5 min under different temperatures. The breakdown voltage, permittivity, crystal structure, composition, surface and refractive index of the thin films were studied by $I-V$, $C-V$, XRD, EDS, AFM and elliptical polarization instrument. The results show that the breakdown voltage of the thin films strongly depends on the sputtering-power and total pressure, the greatest breakdown voltage is found at 250 W and 0.3 Pa. EDS analysis shows that the mole ratio of N to Al of AlN thin films changes with total pressure, and reaches its peak value of 0.845 at 0.3 Pa. The crystal structure of the as-deposited thin-films is amorphous, then it transforms from blende structure to wurtzite structure as the rapid thermal annealing(RTA) temperature changes from 600 to 1 000 °C. The refractive index also increases with the RTA temperature.

Key words: AlN thin films; magnetron sputtering; breakdown voltage; rapid thermal annealing(RTA)

传统的 SOI 器件都使用 SiO_2 作为绝缘埋层 (BOX)^[1], 而 SiO_2 绝缘层的导热系数很低(它的导热系数只有 Si 的 1%), 随着器件尺寸的不断缩小、功率密度不断增大, 器件的自加热效应越来越显著, 使得器件的稳定性和可靠性下降^[2]。AlN 作为 III 族氮化物宽禁带绝缘材料, 具导热系数高、电阻率大、击穿场强

高、化学和热稳定性能好, 特别是 AlN 的热导率几乎是 SiO_2 的 200 多倍^[3], 使它有希望替代 SiO_2 作为 SOI 结构中的绝缘层。

可以采用多种方法来制备 SOI 结构中的 AlN 绝缘埋层, 如射频反应磁控溅射、离子束溅射及电子束蒸发合成等物理气相沉积及各种化学气相沉积方法方法。

国内外研究者在此方面做了大量的研究工作^[4-7], 如 Ribeiro 等^[5]使用射频磁控溅射在 N_2 与 H_2 的混合气氛, 衬底温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下沉积了 AlN 薄膜, 薄膜中 Al 与 N 接近化学计量比, 此方法减少了薄膜中氧的污染, 但氢的引入增加了实验的危险性。门传玲等^[6]利用离子束增强沉积法在单晶 Si 衬底上沉积绝缘性能良好的 AlN 非晶薄膜, 表现出良好的绝缘性能, 表面电阻高于 $10^8\text{ }\Omega$, 并利用智能剥离技术制备了 SOAN (silicon-on-aluminum-nitride) 结构, 促进了 AlN 在 SOI 器件的应用。

抗电强度是绝缘薄膜的重要性能, 到目前为止, 尚未见对 AlN 抗电强度的专题报道, 本文作者在前人工作的基础上着重研究沉积功率和总溅射气压及退火温度对 AlN 薄膜抗电强度等电学性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用射频反应磁控溅射在电阻率为 $33\sim 35\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 、N 型 Si(100) 基底上生长了 AlN 薄膜。Si 基底采用标准的 RCA 清洗技术清洗, 制备的所有流程都在 1000 级的超净间内完成。工作腔内本底真空为 $8\times 10^{-4}\text{ Pa}$, 溅射靶材为 99.995% 的 Al 靶, 工作气体为 99.99% 的 Ar 和 99.99% 的 N_2 , 实验过程中始终保持 Ar 与 N_2 分压比为 1:2。靶材与基底间距为 6 cm, 溅射过程中基底不加热处于自然状态, 一般在 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 之间变化。反应溅射沉积薄膜之前, 先以 200 W 的功率对靶材预溅射 30 min, 以清除 Al 靶表面的氧化物等杂质, 同时对基底进行烘烤以去除衬底上吸附的气体。在实验过程中研究了薄膜的沉积参数与电学性能的关系, 不断地优化实验参数制备了 AlN 薄膜。主要实验参数列于表 1。

制备的薄膜在 $600\sim 1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 内的温度进行快速退火, 退火在氮气的保护氛围中进行, 退火的升降温速率分别为 20 和 $10\text{ }^\circ\text{C/s}$, 退火时间均为 5 min。

1.2 测试方法

薄膜的厚度由台阶仪测定; 采用中国赛宝实验室研制的 105C 型耐压测试仪测量薄膜的击穿电压, 该实验设备主要用来测量介质薄膜的耐压能力及漏电流情况, 通过在薄膜上下表面沉积的电极上加上电压, 电压连续可调, 当薄膜中的漏电流超过预设值时仪器报警; 薄膜的介电常数由 HP-4284 测试的高频 $C-V$ 曲线中得到; 使用国产 X 射线机(y2000)研究了薄膜的

表 1 AlN 薄膜的溅射工艺

Table 1 Sputtering parameters for fabrication of AlN thin films

Sample No.	Power/W	Pressure/Pa	Time/h
1	200	0.20	1
2	250	0.20	1
3	300	0.20	1
4	400	0.20	1
5	250	0.10	1
6	250	0.15	1
7	250	0.20	1
8	250	0.25	1
9	250	0.30	1
10	250	0.35	1

晶体结构; 薄膜的成分的 EDS 分析由 Quanta200 完成; 使用 ELLI-B 型椭圆偏仪测试薄膜的折射率, 测试的激光波长为 650 nm。

2 结果与讨论

2.1 沉积参数对薄膜电学性能的影响

经过对实验过程的多次研究, 以及参考文献[8-11]的一些实验结果, 在对实验参数进行一定的优化条件下制备 1~4 号样品。图 1 所示为沉积速率与抗电强度随功率的变化。 V_{break} 为击穿电压, v_d 为沉积速率。从图中可以看出, 沉积速率在 $3\sim 8\text{ nm/min}$ 之间, 随着功率的改变, 在 250 W 时薄膜的抗电强度平均值达到峰值, 测试的最大值可达 9.6 MV/cm , 功率对抗电强度的影响为: 当功率较低时溅射出来的粒子能量不够, 在粒子的反应活化能不够的情况下, Al 与氧化性能不

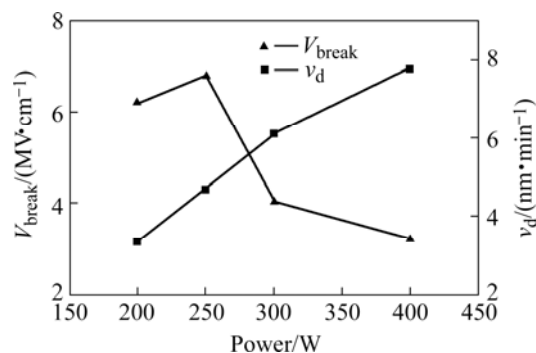


图 1 1~4 号样品沉积速率、抗电强度与功率的关系

Fig.1 Relationships between sputtering power and deposition rate and breakdown voltage of sample 1-4

强的 N 的反应不能够充分进行^[12], 功率进一步增加, 溅射粒子能与 N 较好地反应, 但再进一步增加功率时, 由于溅射产额的增加, 沉积速度过快, 过多的 Al 不能与 N 反应, 从而使薄膜中富 Al 降低了薄膜的抗电抗性能。

为了进一步了解溅射气压对薄膜性能的影响, 在 250 W 的功率下, 改变工作气压, 使工作气压在 0.1 Pa 到 0.35 Pa 范围内变化, 制备了 5~10 号样品, 并观察薄膜性能的变化情况。图 2 所示为抗电强度随气压的变化。从图中发现气压为 0.3 Pa 的 9 号样品薄膜的抗电性能最好, 它的抗电强度达到 10.4 MV/cm, 0.3 Pa 处这个峰值出现的原因是溅射速率与溅射粒子能量之间的一个竞争, 从图中可以看出当气压较低时薄膜的沉积速率较快, 所以气压较低时溅射出来的 Al 粒子数量多未来得及完全反应就被新的粒子覆盖了, 薄膜中 Al 原子的一些键未能完全结合, 需要增加气压以降低溅射速率, 而过多地增加气压时, 又会增加反应室内的粒子碰撞机率, 降低参加反应的粒子的能量, 这样也不能使 Al 与 N 充分反应, 从而在这中间会出现合适的气压使薄膜的抗电强度达到一个最大值。

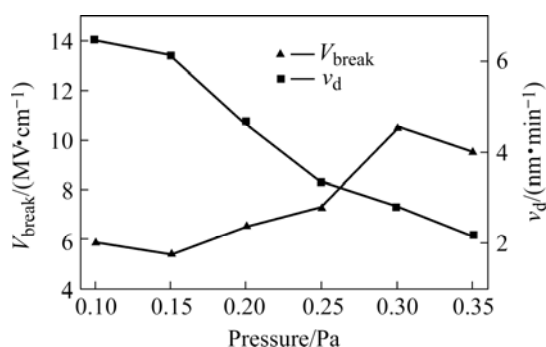


图 2 5~10 号样品抗电强度、沉积速率与气压的关系

Fig.2 Relationships between total pressure and breakdown voltage and deposition rate of samples 5-10

除抗电强度外, 绝缘层的相对介电常数 ϵ_r 、平带电容 C_{FB} 、平带电压 V_{FB} 以及阈值电压 V_{T} 对器件也有很大的影响。特别是介电常数对 SOI 结构电学性能的影响, 小的介电常数能减少器件中的边缘电场效应等^[13]。在制成的 Si-AlN-Al 结构上通过 $C-V$ 测试研究了这些参数。其中绝缘层为 9 号样品的工艺。图 3 所示为得到的高频 $C-V$ 曲线。此曲线为典型的 N 型 Si 上的 $C-V$ 曲线, 其中测试频率为 1 MHz。通过测量多组数据取平均值进行计算, 计算结果列于表 2。

2.2 薄膜的结构与成分分析

2.2.1 薄膜结构

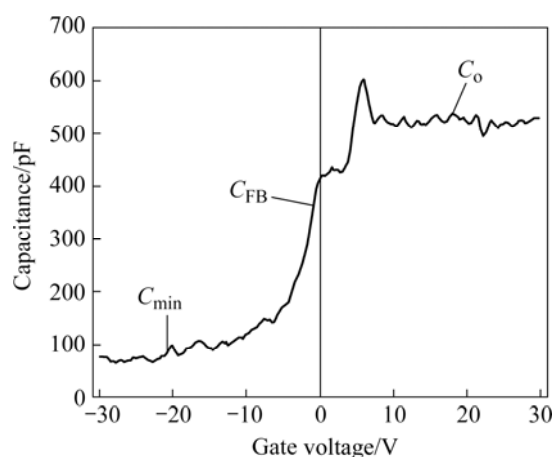


图 3 MIS 结构的 $C-V$ 曲线

Fig.3 $C-V$ curve of MIS structure

表 2 5 号样品绝缘层的介电参数

Table 2 Dielectric properties of sample 5

ϵ_r	C_{FB}/pF	V_{FB}/V	V_{T}/V
4.22	339.220	-1.2	0.629

图 4 所示为 9 号样品的 XRD 谱。其中曲线 a 及 b、c、d 分别为未退火及 600、800、1 000 °C 退火后的 X 射线衍射谱。可见, 沉积的薄膜未退火之前为非晶态, 因为在沉积的过程中均未对衬底加热, 沉积到衬底上的粒子的能量较低, 没有足够的能量进行位置的迁移形成晶体结构; 600 °C 退火后的曲线中出现了 AlN 闪锌矿 (c-AlN) 结构的两个特征峰, 说明薄膜已经开始晶化; 随着退火温度的增加薄膜的晶体结构发生了转变, 800 °C 退火后的曲线中分别出现了 c-AlN 和纤锌矿 (h-AlN) 的衍射峰; 1 000 °C 退火后薄膜的晶体结构结

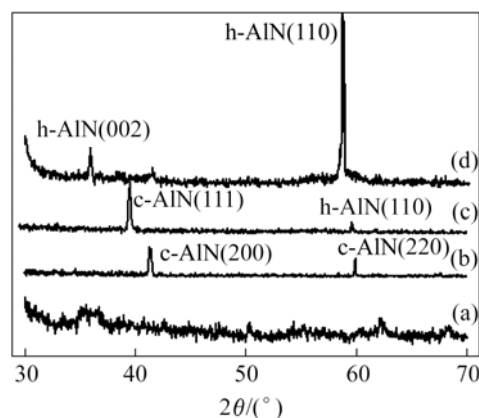


图 4 9 号样品未退火与 600、800、1 000 °C 退火的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of sample 9 at as-deposited (a) and after RTA at 600 (b), 800 (c), 1 000 °C (d), respectively

晶度有很大的提高, 可以看到 AlN 纤锌矿结构尖锐的衍射峰, 此时薄膜中已不存在 c-AlN。

c-AlN 是类金刚石结构的晶体, Al 占据立方体中互不相邻的 4 条对角线的中点, N 占据立方体的顶角和面心, 形成 c-AlN 可能是因为衬底 Si 晶体同样为金刚石结构, 在 Si 表面外延生长相似结构的 AlN 薄膜。退火 600 °C 后薄膜中存在的闪锌矿微晶生长增大, 而 AlN 的闪锌矿结构是一种亚稳态结构, 自由能比 h-AlN 大^[14], 当退火的温度增加到 800 °C 时, 薄膜中的粒子有足够的能量进行位置的调整, 薄膜中的晶体结构开始向能量更低纤锌矿结构转变, 当退火温度达到 1 000 °C 度时, 薄膜的晶体完全成为纤锌矿结构。

2.2.2 薄膜的成分

对 5~10 号样品进行了电子能谱(EDS)测试, 不计结果中的衬底元素 Si, 归一化了 Al 与 N, 得到的各样品中所含 N 与 Al 摩尔比见表 3。

表 3 5~10 号样品的 EDS 测试结果

Table 3 EDS testing results of sample 5~10

Sample No.	$n(\text{N})/n(\text{Al})$
5	0.504
6	0.623
7	0.672
8	0.736
9	0.842
10	0.692

表 3 的结果进一步说明了沉积气压对薄膜绝缘性能的影响, 由于受沉积气压的影响, 较高或较低(相对于 0.3 Pa)的沉积气压都会使薄膜中 N 与 Al 的比例下降, 使薄膜中富 Al, 从而使薄膜的抗电强度下降, 这与前面气压的变化引起击穿电压变化的解释相吻合。理想状态的 AlN 薄膜 $n(\text{N})/n(\text{Al})$ 为 1:1, 根据 Oliveira 等^[15]的研究发现, 利用反应磁控溅射沉积 AlN 薄膜时应适当提高衬底的温度以增加薄膜表面的迁移率, 使反应更完全。图 5 所示为 9 号样品的 EDS 谱。可以看到衬底硅的色散谱, 说明探测电子束已穿过薄膜到达衬底, 因此得到的 $n(\text{N})/n(\text{Al})$ 为薄膜体的平均结果。

2.3 退火对薄膜性能的影响

对样品 9 在 600~1 200 °C 范围内进了快速退火, 退火时间均为 5 min, 比较了退火前后薄膜的击穿电压、薄膜的折射率以及薄膜表面形貌的变化。

图 6 所示为退火温度对抗电强度的影响。由图可知, 退火后薄膜的抗电强度有很大变化, 当退火温度

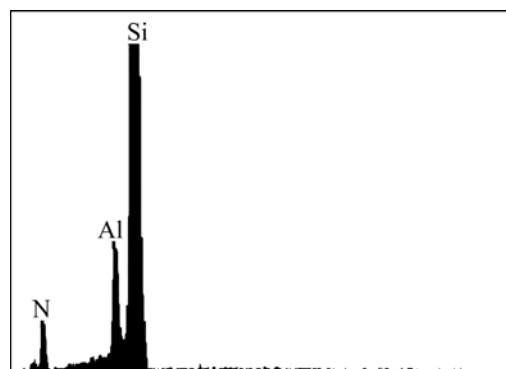


图 5 9 号样品的 EDS 谱

Fig.5 EDS pattern of sample 9

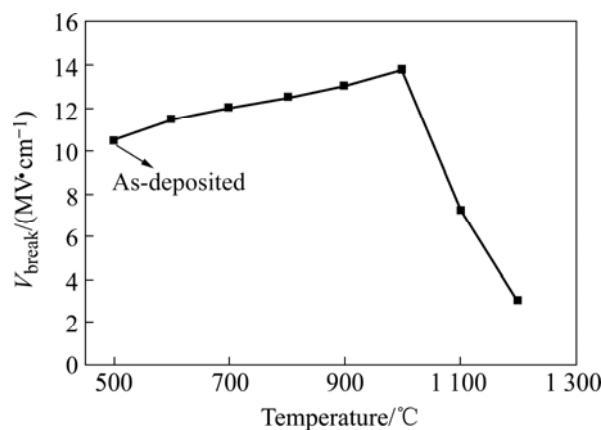


图 6 9 号样品抗电强度随退火温度的变化

Fig.6 Variation of breakdown voltage with annealing temperature of sample 9

到达 1 000 °C 时薄膜的抗电强度达到最大值 13.75 MV/cm, 这个值接近体材料中报道的 14 MV/cm, 说明退火减少了薄膜中 Al 一些的未饱和键, 当温度继续增加时, 薄膜的抗电强度反而降低, 原因是当退火温度达到一定程度后, 薄膜中的未饱和键差不多完全结合之后, 进一步增加退火温度使薄膜结晶度增大、晶粒粗化, 这样会增加很多由于晶界的增加带来的漏电流, 使薄膜的抗电性能下降。这与 Ezhilvan 等^[16]关于晶界的研究相符。

同时在实验中也分析了其它薄膜样品的抗电强度退火前后的变化, 结果见表 4。研究发现在氮气氛的保护下退火, 除了 9 号样品以外, 其它样品的强度都得到了增加, 这说明在溅射沉积的过程中 Al 的氮化是不完全的。

同时使用椭圆偏振仪对退火后的 9 号样品进行了测试, 得到 AlN 薄膜的折射率随退火温度的变化, 结

表 4 不同样品退火前后的 V_{break}

Table 4 Breakdown voltage of different samples(MV/cm)

Sample No.	As-deposited	1 000 °C RTA
5	5.83	8.12
6	5.33	7.52
7	6.5	8.50
8	7.18	8.7
10	9.47	9.12

果如图 7 所示。一般来说,材料在薄膜状态下的折射率与体材料的折射率有明显的差别,这主要依赖于制备方法和制备工艺。由图 7 可见,随着退火温度的增加,薄膜的折射率由退火前的 2.215 增加到 2.365。一般情况下,薄膜的折射率会因为退火后薄膜缺陷的减少、薄膜密度的增加而增大^[17],而根据 X 射线衍射得到的结果是退火后薄膜由 c-AlN 相转变为 h-AlN 相,从文献中可以得到两者的密度分别为 3.34^[18]和 3.26^[19],前者的密度比后者大,从而说明不能用密度的改变来解释 AlN 薄膜折射率的改变。Silva 等使用第一性原理研究得到:在可见光范围 c-AlN 的折射率在 1.5~1.7 之间^[20]。而 h-AlN 薄膜的薄膜折射率在 2.1~2.5 之间^[21],所以本文作者认为薄膜折射率的改变主要由 AlN 的物质相变引起。

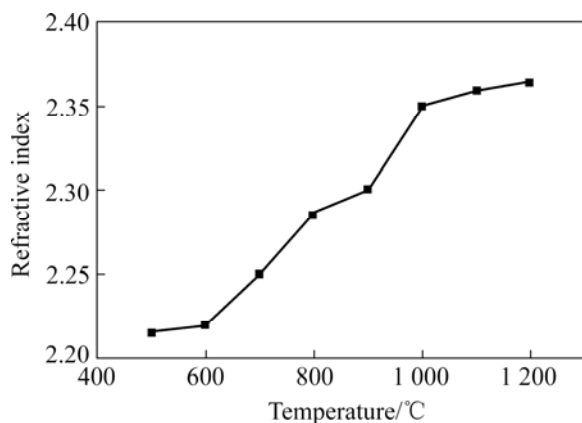


图 7 9 号样品薄膜折射率随退火温度的变化

Fig.7 Variation of refractive index with RTA temperature of sample 9

利用 AFM 对薄膜的表面进行了表征,研究了退火前后薄膜表面形貌的变化,图 8 所示为 9 号样品薄膜的表面粗糙度(R_q)随退火温度的变化。可以看出,退火后薄膜的表面有晶化现象,表面粗糙度在 1~2 nm 范围内变化,这与退火后晶界的增加对抗电强度的影响的解释吻合。图 9 所示为 9 号样品于 1 000 °C 退火的原子力显微镜照片。可以看出薄膜表面结构致密、

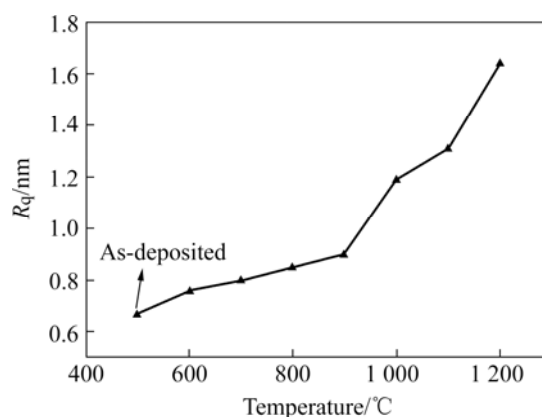


图 8 9 号样品表面粗糙度与退火温度的关系

Fig.8 Relationship between root-mean-roughness and RTA temperature of sample 9

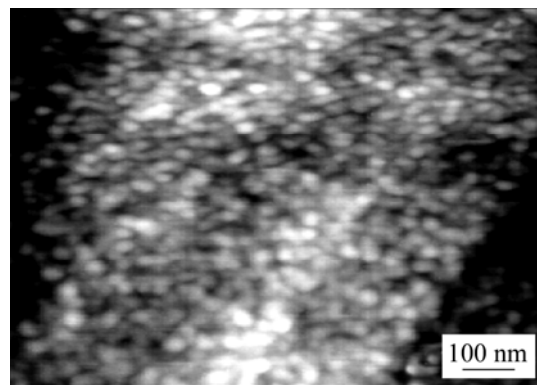


图 9 9 号样品于 1 000 °C 退火后的 AFM 照片

Fig.9 AFM image of sample 9 after annealing at 1 000 °C

平整,颗粒大小较均匀,没有明显的缺陷和空洞。

3 结论

1) 溅射粒子的能量和沉积速率是引起抗电性能变化的主要因素,且相互关联。通过改变沉积的功率和气压得到适合的溅射粒子能量和沉积速率,在 250 W、0.3 Pa 的条件下得到较好的抗电击穿性能,击穿电压为 13~14 MV/cm。

2) 薄膜的 $n(\text{N})/n(\text{Al})$ 随着沉积气压的增加有一个由小到大然后又变小的过程, $n(\text{N})/n(\text{Al})$ 峰值可达到 0.845。沉积态薄膜呈非晶态,随退火温度的升高薄膜由亚稳态闪锌矿结构转变为稳定的纤锌矿结构。同时由于退火引起薄膜的相变使薄膜的折射率随退火温度的增加而增大。

3) 薄膜的表面粗糙度在 1~2 nm 左右, 薄膜表面平整。

REFERENCES

- [1] Chuang C T, Lu P F, Anderson C J. SOI for digital CMOS VLSI: Design considerations and advances[C]//Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1998, 86(4): 689–720.
- [2] Critoloveanu S, Li S S. Electrical characterization of SOI materials and devices[R]. Norwell, MA: Kluwer, 1995.
- [3] 宋朝瑞. AlN、Ta-C 薄膜制备及其在 SOI 技术中的应用[D]. 上海: 上海微系统与信息技术研究所, 2003.
SONG Chao-rui. Fabrication of AlN and ta-C thin films and the application in SOI technology[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, 2003.
- [4] Gould R D, Awan S A. Dielectric properties of AlN_x thin films prepared by RF magnetron sputtering of Al using a N₂/Ar sputtering gas mixture[J]. Thin Solid Films, 2004, 469–470: 184–189.
- [5] Ribeiro C T M, Zanatta A R, Alvarez F. X-ray photoelectron spectroscopy of amorphous AlN alloys prepared by reactive rf sputtering[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 299–302: 323–327.
- [6] 门传玲, 徐政, 安正华, 林成鲁. 新型氮化铝埋层上硅结构的应力特性[J]. 同济大学学报, 2003, 31(3): 361–364.
MEN Chuan-ling, XU Zheng, AN Zheng-hua, LIN Cheng-lu. Residual strain of silicon-on-AlN novel structure[J]. Journal of Tongji University, 2003, 31(3): 361–364.
- [7] 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.
XU Xiao-hong, WU Hai-shun, ZHANG Fu-qiang, et al. Study on deposition rate of AlN thin films using reactive magnetron sputtering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(3): 209–212.
- [8] Drusedau T P, Koppenhagen K. Substrate heating by sputter-deposition of AlN: the effects of dc and rf discharges in nitrogen atmosphere[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 153: 155–159.
- [9] Randriamora F, Bruyere J C, Deneuville A. Synthesis of AlN by reactive sputtering[J]. Mater Sci Eng B, 1997, 50: 272–276.
- [10] Pantojas V M, Otano-Rivera W, Caraballo Jose N. Statistical analysis of the effect of deposition parameters on the preferred orientation of sputtered AlN thin films[J]. Thin Solid Films, 2005, 492: 118–123.
- [11] CHENG Hao, SUN Yong, HING Peter. The influence of deposition conditions on structure and morphology of aluminum nitride films deposited by radio frequency reactive sputtering[J]. Surface and Coating Technology, 2003, 166: 231–236.
- [12] 许小红, 武海顺. 压电薄膜的制备、结构与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 54–56.
XU Xiao-hong, WU Hai-shun. The fabrication, structure and application of piezoelectric thin films[M]. Beijing: Science Press, 2000: 54–56.
- [13] Bresson N, Cristoloveanu S, Mazure C, Letertre F, Iwai H. Integration of buried insulators with high thermal conductivity in SOI MOSFETs: Thermal properties and short channel effects[J]. Solid-State Electronics, 2005, 49: 1522–1528.
- [14] Yeh C Y, Lu Z W. Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors[J]. Phys Rev, 1992, 46: 10086–10097.
- [15] Oliveira I C, Grigorov K G, Maciel, H S, Massi, M, Otani C. High textured AlN thin films grown by RF magnetron sputtering; composition, structure, morphology and hardness[J]. Vacuum, 2004, 75: 331–338.
- [16] Ezhilvalavan S, Tseng T Y. Conduction mechanisms in amorphous and crystalline Ta₂O₅ thin films[J]. J Appl Phys, 1998, 83: 4797–4801.
- [17] 郝殿中, 吴福全, 马丽丽, 闫斌, 张旭. 工作气压对电子束沉积 ZrO₂ 薄膜折射率和聚集密度的影响[J]. 光子学报, 2006, 35(2): 224–226.
HAO Dian-zhong, WU Fu-quan, MA Li-li, YAN Bin, ZHANG Xu. Influence of deposited pressure on refractive index and packing density of ZrO₂ coatings by electron beam evaporation[J]. Acta Photonica Sinica, 2006, 35(2): 224–226.
- [18] Wright A F, Nelson J S. Consistent structural properties of AlN, GaN, and InN[J]. Physical Review, 1995, 51: 7866–7869.
- [19] Jeffrey G A, Parry G S. Study of the Wurtzite-type binary compounds I: Structures of aluminum nitride and beryllium oxide[J]. Journal of Chemical Physics, 1956, 25: 1024–1031.
- [20] Silva Pinto E, de Paiva R, de Carvalho L C, Alves H W L, Alves J L A. Theoretical optical parameters for III—nitride semiconductors[J]. Microelectronics Journal, 2003, 34: 721–724.
- [21] Jian L F, Shen W Z. Temperature dependence of the optical properties in hexagonal AlN[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(9): 5704–5709.

(编辑 陈爱华)