

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0240-04

工艺参数对电子浴辅助阴极电弧源法 合成 AlN 薄膜的影响^①

潘俊德¹, 田林海^{1, 2}, 莘海维³, 贺琦¹

(1. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024;

2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 700049; 3. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

[摘 要] 介绍了一种应用电子浴辅助阴极电弧源法合成 AlN 薄膜的新方法, 研究了 N₂ 流量、阴极偏压、工作气压等工艺参数对合成 AlN 薄膜质量的影响规律。结果表明, 随 N₂ 流量的增加, AlN 薄膜的质量得以提高, 当 N₂ 流量达到 30 mL·min⁻¹ 时, 可合成较纯净的 AlN 薄膜; 阴极偏压主要影响合成薄膜的结晶状况; 此外, 基体材料本身及其表面状况也对合成薄膜的质量有一定影响。

[关键词] 阴极电弧源法; AlN 薄膜; 电子浴

[中图分类号] TG 156.8

[文献标识码] A

AlN 薄膜具有禁带宽度大(5.9~6.2 eV)、热导率高(3.9 W/(cm·K))、热膨胀系数小和表面波速快等特点, 同时又有优良的压电性、热稳定性和耐磨性, 是一种应用前景广阔的多用途多功能材料^[1~3]。目前人们已发展了多种物理和化学的合成 AlN 薄膜方法, 如 CVD, PECVD, MOCVD, 激光诱导 CVD 等化学气相沉积法和反应溅射、离子镀、IBAD、分子束外延、离子注入等物理方法^[4~6]。各种方法都有其优缺点, 而利用电子浴辅助阴极电弧源活性反应离子镀法合成 AlN 薄膜^[7], 具有合成速度快、温度低、成本少、设备简单等优点。本文作者主要对应用本方法合成 AlN 薄膜过程中工艺参数(N₂ 流量、阴极偏压、工作气压等)的影响规律进行了研究。

1 实验过程

实验在自行研制的电子浴辅助阴极电弧源渗镀装置^[8]上进行。真空室预抽至 10⁻⁵ Pa, 通 Ar 气, 使压力保持在 3×10⁻³~5×10⁻³ Pa, 对基片加偏压, 进行轰击、清洗, 从而使基片表面清洁、活化、升温。约 30 min 后, 关闭 Ar 气, 通入高纯 N₂ 气, 启动热电子发射装置, 使灯丝加热到 2000℃ 以上, 然后引燃由纯铝制成的冷阴极电弧源, 调整各工艺

参数, 并保温、计时。最后断开冷阴极电弧源, 关闭热电子发射装置, 真空室内充 N₂ 气冷却, 待基片温度到 200℃ 以下出炉。

实验用基片为硅、钼以及不锈钢片, 装入真空室前对基片抛光, 用丙酮、酒精超声波清洗 10 min, 然后吹干。实验中利用 KYKY-1000B 型扫描电镜 (SEM) 观察薄膜的表面和横断面形貌, 用 Y4Q 型 X 射线衍射仪分析薄膜的结构。

2 工艺参数对成膜的影响

在实验过程中, N₂ 流量、基体偏压、基体温度、工作气压等工艺参数对合成 AlN 膜质量有较大的影响。下面以在 Si 基体上合成 AlN 薄膜为例, 讨论各参数影响的规律。

2.1 N₂ 流量的影响

首先 N₂ 流量是影响薄膜各种性能指标极为重要的一个参数^[9]。随 N₂ 流量的增加, AlN 薄膜的外观颜色逐渐从白色、灰白色、浅绿色、灰色一直过渡到半透明的灰黑色, 膜层的成份结构也逐步由 Al, Al+AlN 向 AlN 单相过渡, 表 1 表明了 N₂ 流量与 AlN 薄膜外观及成分结构的关系。

图 1 所示为工作气压 0.5 Pa、基片温度 800℃、

① [基金项目] 山西青年基金资助项目(981026)

[收稿日期] 2000-05-29; [修订日期] 2000-10-08

[作者简介] 潘俊德(1941-), 男, 教授。

表 1 N₂ 流量与 AlN 薄膜外观及成分结构关系

Table1 Relation of N₂ flow with the surface color and phases of AlN thin film

Nitrogen flow rate/(mL·min ⁻¹)	Phases	Surface color
5	Al+ AlN(little)	White
10	Al+ AlN	White
15	Al+ AlN	Off white, light green
20	Al+ AlN	Celadon green
25	Al(little) + AlN	Charcoal gray
30	Al(little) + AlN	Charcoal gray(translucent)

偏压 700 V、时间 30 min、氮气流量分别为 10, 20 和 30 mL·min⁻¹时, 在 Si 基体上沉积 AlN 薄膜的 XRD 图。衍射用 Cu 靶, 管电压 35 kV, 管电流 25 mA。

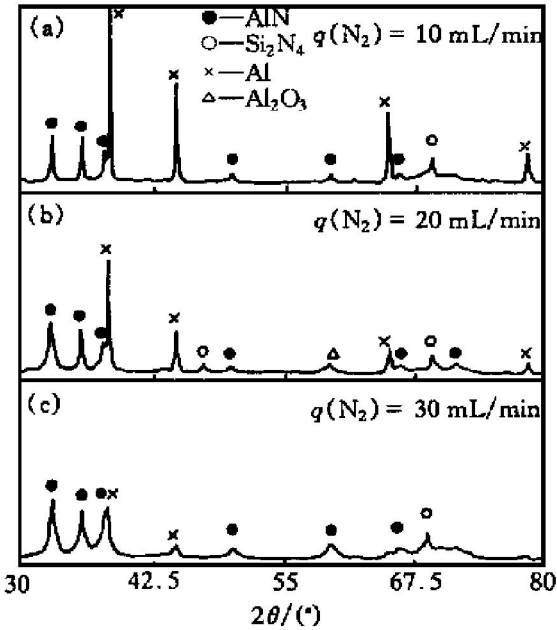


图 1 不同 N₂ 流量下 Si 基体上合成 AlN 的 XRD
Fig. 1 XRD patterns of AlN thin films synthesized on Si substrate with different N₂ flows

从图中看出在 N₂ 流量为 10 mL·min⁻¹时, 膜的成分虽以 AlN 为主, 但 Al 的 4 个晶面峰的强度较大, 其中以 (111) 晶面最强, (200) 次之, 而 AlN 只出现了 3 个晶面, 且强度较低, 以 a 轴(100)和 c 轴的(002)取向为主。随着 N₂ 流量增加 Al 峰的强度明显减弱, AlN 的强度逐渐增强, 而且 AlN 的结晶度进一步提高。由于 N₂ 的离解是通过辉光放电和电弧放电发射出的金属粒子流与 N₂ 的碰撞来实现, 当进一步增加 N₂ 流量时, 一方面使得真空内气压升高, 离子的平均自由程缩短, 虽然碰撞的几率增加, 但碰撞损失的能量增加, 难以合成 AlN; 另一方面, 进一步提高 N₂ 的流量, N₂ 的流量过大

难于离解, 大量 N₂ 的存在会使铝弧靶的表面纯化, 干扰 Al 离子的发射, 所以 N₂ 的流量不宜过高。通过测量一定时间内不同 N₂ 流量下在 Si 基体上沉积 AlN 薄膜的厚度, 计算了 N₂ 流量与平均沉积速率的关系如图 2 所示。

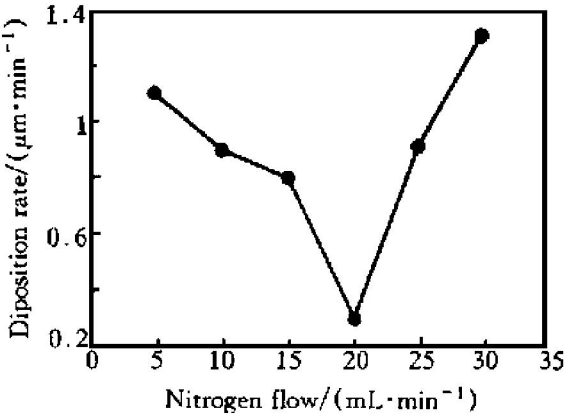


图 2 N₂ 流量与沉积速率的关系
Fig. 2 Relation of N₂ flow and deposition speed

从图中可以看出, 最大沉积速率发生在 N₂ 流量为 30 mL·min⁻¹时, 而 N₂ 流量在 20 mL·min⁻¹时, 沉积速率最低。因为 N₂ 流量很小时, Al 发射的 Al 离子远多于离解的 N 离子, 所以薄膜的成分主要以 Al 为主, AlN 很少, 有利于 Al 的形核和生长, 因此沉积速率快。随着 N₂ 流量的增加, 真空室内 N 离子的浓度越来越小, 基体上沉积 Al 和 AlN 的趋势趋于相等。当 N₂ 流量为 20 mL·min⁻¹时, 薄膜中 Al/AlN ≈ 1, 由于 Al 和 AlN 两相生长时互相影响干扰, 不利于各自的生核与生长, 所以沉积速率最低。合成 AlN 的比例随着 N₂ 流量增加而增大, Al 对 AlN 生长的影响不断的减弱, AlN 晶粒的形核与生长占了主要地位, 因而沉积速率又增加了。预计 N₂ 流量增加到一定程度时, 等离子气氛中粒子的平均自由程减少, 碰撞几率增加, 反应离子的能量损失较大, 从而会导致沉积速率下降。

2.2 基体偏压的影响

基体偏压对合成 AlN 薄膜的影响主要表现为对薄膜成分结构的影响^[10]。偏压较低时, 薄膜中存在大量的 Al 成分, 随偏压增高, 才能获得等原子配比的 AlN 薄膜。图 3 所示为温度 850 ℃, N₂ 流量 30 mL/min, 工作气压 0.5 Pa, 时间 30 min。基体偏压分别为 400, 600 和 800 V 时, 在 Si 基体上沉积 AlN 薄膜的 X 射线分析图。从图 3 可见, 随基体偏压的升高, Al 衍射峰的强度呈下降趋势, AlN 衍射峰强度增加, 主要的原因是当基体偏压加大时, N₂

的离解率上升, N 离子的能量增加, 有更多的 N 离子和 Al 离子结合成 AlN。

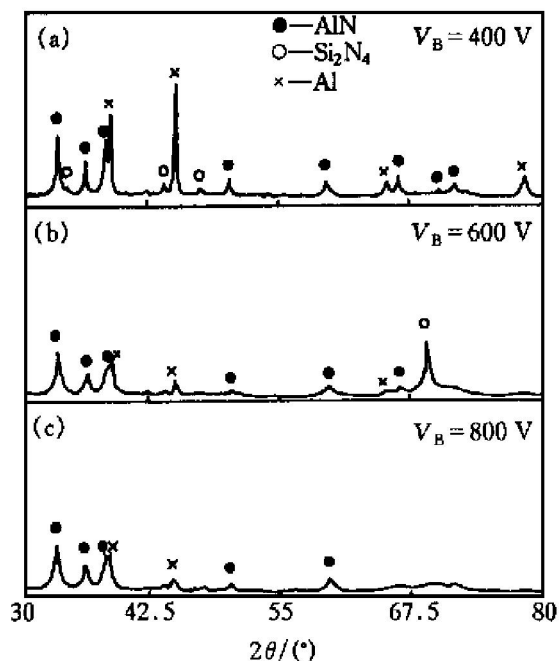


图 3 不同基体偏压下 Si 基体上合成 AlN 薄膜的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of AlN thin film synthesized on Si substrate with different substrate bias voltages

此外, 偏压不同的膜层的结晶状况有较大的差异, 图 4 所示为不同偏压下 Si 基体上沉积 AlN 薄膜的表面形貌。从图 4 可见, 基体偏压为 400 V 时, 膜层的结晶状况较差, 膜层不均匀, 晶斑也小。偏压升高到 600 V 时, 结晶状况有了一定的改善, 出现了一些结晶完整的大晶斑, 它们在各个位向上都长出不规则形状。偏压升高到 800 V 时粒度进一步的提高, 形成大小基本一致的晶斑, 且其生长也快。这是由于偏压的增加使吸引 Al 离子和 N 离子的力量增大, 吸引更多的 Al 离子和 N 离子以及 AlN 到基体上, 且表面吸附的原子在表面的迁移速率增加, 加快了 AlN 晶粒的生长。同时由于偏压的

升高基体的温度也有所上升, 基体表面吸附原子的动能随着增大, 跨越表面势垒的几率增多, 有利于 AlN 的形核与生长。不过由于偏压过大, 会使离子或粒子对基体轰击加强, 产生反溅射, 使生成的核解离, 导致解吸, 反而不利于 AlN 的形核和生长。

2.3 工作气压和其他因素的影响

工作气压主要由 N₂ 的流量决定, 如前所述, 随着 N₂ 流量增加将提高合成 AlN 薄膜的纯净度和结晶度。N₂ 流量在 30 mL·min⁻¹ 时, 真空室气压可保持在 0.2~0.4 Pa 时, 合成 AlN 膜质量较高。当 N₂ 流量超过 35 mL·min⁻¹, 真空室气压增加到 3~6 Pa 时, 合成膜质形态较差, 成分不均匀。阴极电弧靶的弧流对 AlN 薄膜的合成也有一定的影响, 主要表现为弧流增大时, 弧靶发射的铝离子数量增加, N 离子的数量不足, 在薄膜中 Al 成份增多。因此弧流不宜过大, 一般控制在 40~60 A 之间。

基体材料对合成 Al 薄膜也有影响, 在实验中我们同时对在 Mo 和不锈钢基片上合成 AlN 薄膜进行了研究, 发现在 Si 片上容易合成 AlN 薄膜, 薄膜质量也较好, 合成工艺范围较宽。这是由于 Si 与 AlN 晶体结构较匹配, 易于在其上面生长出 AlN。在 Mo 和不锈钢基体上合成 AlN 较困难, 合成的工艺范围也较窄, 这是由于它们的晶体结构相差较大, 而且经 X 射线衍射测定在 Mo 的基体上除 AlN 外, 还有少量的 Al₅Mo 和 MoN 化合物生成, 在不锈钢的基体除 AlN 外, 还有少量 Al₅Fe₂ 的化合物生成, 所以合成 AlN 薄膜困难。

基体的表面状态对合成 AlN 也有较大的影响, 基体表面光洁度高时所得膜层结构致密, 结晶性能好。所以在基体表面除研磨、超声波清洗外, 还要在辉光放电气氛中进行离子清洗 20~30 min, 提高表面活性, 以保证合成 AlN 膜的质量。

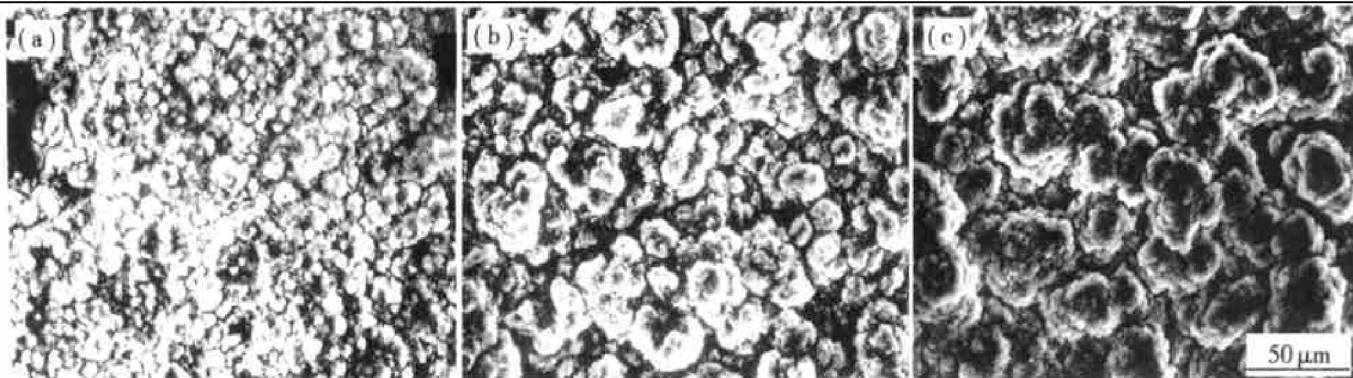


图 4 不同基体偏压下 Si 基体上沉积 AlN 薄膜的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of AlN thin film synthesized on Si substrate with different bias voltages

(a) -400 V; (b) -600 V; (c) -800 V

3 结论

1) 利用电子浴辅助阴极电弧源法合成 AlN 薄膜时, N_2 流量对合成 AlN 薄膜的质量有很大影响, 随 N_2 流量的增加, 薄膜中 Al 的成分不断减少, AlN 的成份不断增加, 当 N_2 流量达到 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 可获得高质量的 AlN 薄膜。

2) 在一定范围内随基体偏压的增加可明显改变薄膜成分和结晶状况。

3) 工作气压在一定范围内, 可获得较高质量的 AlN 薄膜, 当工作气压太高时, 则合成 AlN 薄膜困难。

4) 阴极电弧靶的弧流、基体材料本身及其表面状态等因素也影响合成 AlN 薄膜的质量。

[REFERENCES]

- [1] SHI Chang-xu(师昌绪). Material Big Dictionary(材料大辞典) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994. 1066, 1065.
- [2] TIAN Min-bo(田民波). Handbook of Thin Films Science and Technology(薄膜科学与技术手册) [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1991. 730- 735.
- [3] ZHANG Wei(张伟) and ZHANG Shi-guo(张仕国). AlN 薄膜的研究进展 [J]. Materials Science and Engi-

neering(材料科学与工程), 1996(4): 31- 33.

- [4] Edgar J H, Yu Z J, Ahmed A U, et al. Low temperature meta-organic chemical vapor deposition of aluminium nitride with nitrogen trifluoride as nitrogen source [J]. Thin Solid Films, 1990, 189(12): L11- L14.
- [5] Lu H L, Semmer W F, Borden M T, et al. The microstructure and properties of a buried AlN layer produced by nitrogen implantation into pure aluminium [J]. Thin Solid Films, 1996, 289(1): 17- 21.
- [6] LUO Meng-tai(罗蒙泰), HUANG Liang-pu(黄良浦), YANG Yi-min(杨一民), et al. 离子增强沉积 AlN $(\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ 薄膜的性能研究 [J]. Advanced Materials Progress(先进材料进展), 1993(2): 90- 92.
- [7] PAN Jun-de(潘俊德), TIAN Lin-hai(田林海), HE Qi(贺琦), et al. 电子浴辅助阴极电弧源活性反应离子镀结合成 AlN 薄膜 [J]. Hot Working Technology(热加工工艺), 2000(4): 22- 25.
- [8] PAN Jun-de(潘俊德), FAN Ben-hui(范本慧), XU Zhong(徐重), et al. 加弧辉光离子渗金属技术及设备 [P]. CN9010381.5, 1991.
- [9] Kishi M, Suzuki M and Ogawa K. Low-temperature synthesis of aluminium nitride film by HCD-type ion plating [J]. Jpn J Appl Phys, 1992, 31(4): 1153- 1159.
- [10] Fen J Y, Xie J Q and Mo Q W. Reactive partially ionized Beam Deposition of AlN thin films [J]. Materials Letters, 1997, 33: 133- 136.

Effects of process parameters on synthesis of aluminium nitride thin film with cathode arc source assisted by electrons bath

PAN Jun-de¹, TIAN Lin-hai^{1, 2}, XIN Hai-wei³, HE Qi¹

(1. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024, P. R. China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University,

Xi'an 710049, P. R. China;

3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University,

Shanghai 200030, P. R. China)

[Abstract] A new synthesizing aluminum nitride thin film method, which uses activated active ion plating with cathode arc source assisted by electrons bath, was introduced. The effect law of process parameters (including nitrogen flow rate, substrate bias potential, gas pressure etc.) on the quality of synthesized aluminum nitride was investigated. The results show that the quality of AlN thin films are improved with the increase of N_2 flow rate. When N_2 flow rate reaches to $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, comparatively pure AlN thin film is synthesized. The cathode bias potential mainly affects the crystallinity of the films. In addition, substrate material and its surface state also have some effects on the films.

[Key words] cathode arc source; aluminum nitride thin film; electrons bath

(编辑 何学锋)