

等离子体辅助电子枪蒸发制备 AlN 薄膜 及等离子体参数诊断

向鹏飞,陈俊芳,蒙高庆,胡社军,吴先球,符斯列,李 赞

(华南师范大学物理与电信工程学院,广东广州 510006)

摘要 采用射频 TCP (Transverse coupled plasma) 等离子体辅助电子枪蒸发技术首次在室温下制备了氮化铝薄膜,用傅立叶变换红外光谱仪分析了氮化铝薄膜红外光谱的特性. 利用朗缪尔静电单探针诊断了射频 TCP 离子束辅助电子枪蒸发镀膜装置反应室内等离子体密度的空间分布规律,并分析了气压对等离子体分布的影响. 离子源口等离子体密度较大,但分布不均匀;反应室内等离子体迅速扩散,密度变小,分布趋向于均匀.

关键词 氮化铝;TCP 离子源;低温沉积;朗缪尔探针

中图分类号:O434.14 文献标识码:A

PREPARED AlN THIN FILMS BY PLASMA ASSISTED ELECTRON BEAM EVAPORATION AND THE DIAGNOSIS OF PLASMA PARAMETERS

XIANG Peng-fei, CHEN Jun-fang, MENG Gao-qing, HU Shejun, WU Xiang-Qiu, FU Si-Lie, LI Yun
(School of Physics and Telecommunications Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Aluminium nitride thin film was prepared at room temperature for the first time by means of TCP plasma assisted electron beam evaporation deposition. Analysis by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) reveals the FTIR characteristic of AlN. The properties of spatial distribution of plasma ion density in RF TCP plasma reaction chamber were diagnosed by a Langmuir probe and the effect of air pressure were investigated. Plasma ion density at the exit of ion fountain is big but with a poor uniformity. Plasma ion diffuses quickly in reaction chamber, the density of it becomes small and the its plasma distribution tends to become uniform.

Key words: aluminium nitride; TCP ion fountain; low temperature deposition; Langmuir probe

氮化铝 (AlN) 一般以六角晶型结构存在,其晶格常数 $a = 0.3114 \text{ nm}$, $c = 0.4979 \text{ nm}$, 它

收稿日期:2005-10-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10575039);广东省自然科学基金重点资助项目(05100534);高等学校博士点专项科研基金资助项目([2004]165);广州市科技计划资助项目([2005]Z3-D2031)

作者简介:向鹏飞(1981-),男,重庆云阳人,华南师范大学2003级硕士研究生,Email: xpf81@sina.com;陈俊芳(1957-),男,湖北崇阳人,博士,华南师范大学教授,博士生导师,Email: chenjf@sncu.edu.cn

属于直接带隙半导体,其禁带宽度为 6.2 eV,是重要的蓝光、紫外发光材料. AlN 具有高击穿场强、高热导率、高电阻率和高热稳定性,而且还有着相当大的压电耦合常数,极高的超声传输速度. AlN 独特的性质,使其在电、光、半导体和表面声领域应用前景广阔^[1]. 目前,制备高质量的 AlN 薄膜有化学气相沉积(CVD)^[2]、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)^[3]、分子束外延沉积(MBE)^[4]、脉冲激光沉积(PLD)^[5]和反应磁控溅射^[6]等方法. 上述这些沉积方法都在较高温度下进行,特别是在常用的 CVD 法中基片温度都超过 1 000℃^[7,8],这将在薄膜中引起大的内应力,很容易导致膜层断裂. 我们采用等离子体辅助电子枪蒸发技术首次在室温下制备了 AlN 薄膜,用傅立叶变换红外光谱仪分析了 AlN 薄膜红外光谱的特性. 并利用 Langmuir 单探针诊断了射频 TCP 等离子体辅助电子枪蒸发镀膜装置反应室内等离子体密度的空间分布,对其分布特性以及气压变化所产生的影响进行了分析.

1 实验原理与装置

1.1 Langmuir 单探针原理

Langmuir 探针因其结构简单,能在大的条件范围工作以及能对等离子体的各个部位进行测量等优点在等离子参数测量中成为一种重要的诊断工具^[9]. 在应用 Langmuir 探针进行诊断时,根据测得的伏安特性 $I_p - U_p$ 曲线作出的半对数曲线 $\ln(I_p) - U_p$ 利用直线部分的斜率,由公式:

$$kT_e = |d(eU_p)/d \ln(I_p)|$$

可求出电子温度 T_e . 然后再由正离子饱和电流 I_{i0} 和电子温度的关系求出等离子体密度 N_i ^[10]:

$$N_i = \frac{I_{i0}}{0.61eS \left(\frac{kT_e}{m_i} \right)^{1/2}}$$

上式中, I_{i0} 为离子饱和流, m_i 为离子质量, S 为探针表面积. 在实验中采用的是 99.99% 的氩气, m_i 取 40.

1.2 实验装置

射频 TCP 等离子体辅助电子枪蒸发装置如图 1 所示,整个装置由真空系统、配气系统、电子枪、TCP 离子源、反应系统、真空测量系统、探针测量系统组成. 其中真空系统由复合分子泵作为主泵,直联旋片泵作为前级泵. 配气系统由 Ar、N₂ 气源和双路质量流量计组成. 反应室呈圆柱形,尺寸为 500 mm × 600 mm. 离子源由 R - F 射频发生器、功率匹配器、感应线圈、放电室和离子引出透镜组成,其出口直径为 60 mm. 工作气流通过流量计控制引入 TCP 离子源,采用射频感应耦合的方法,使工作气体离子化产生气体放电,然后由离子透镜引出,

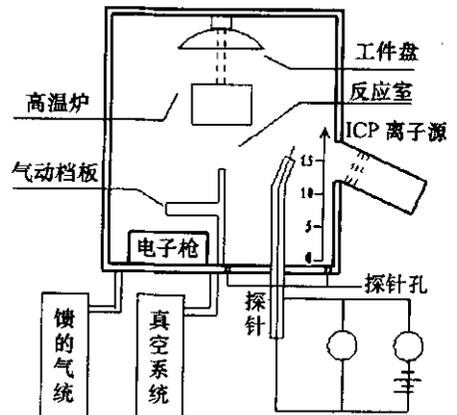


图 1 射频 TCP 等离子体辅助电子束蒸发装置图

形成一束特定能量的定向离子束。

探针测量系统由从 -100V 到 $+100\text{V}$ 连续可调四通道离子探针偏压源、朗缪尔探针、毫安表和导线组成。图 1 中所画的反应室底部的探针测量孔一共有 3 个,且在同一直线上,里面的孔紧靠着离子源,中孔和外孔分别距离里孔 10 和 20 cm(图 1 中所画的探针位于中孔)。探针是以离子源口竖直下方 16 cm 处为轴向零点,向上为正。

1.3 镀膜实验

我们在射频 TCP 等离子体辅助电子枪蒸发装置中在室温下镀制了 AlN 薄膜,把载波片安装在装置中的基片台上,先抽本底真空至 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,衬底温度为室温,充入高纯氩气(99.999%)至 $5.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$,开启离子源,加上离子源偏压,引出氩等离子体对衬底表面进行清洗。然后调小氩气流量至气压为 $6.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$,开启电子枪,调大电子束流至 $450 \sim 500\text{mA}$,电子束经磁场偏转打到坩埚中的铝靶材上进行预熔,再通入氮气至 $1.0 \sim 1.4 \times 10^{-1}\text{Pa}$,打开挡板,在衬底上沉积薄膜。生长结束后关掉电子枪和离子源,继续通入氮气直至样品温度降低至室温。

2 实验结果与讨论

2.1 不同测量孔离子密度轴向分布

以每 1 cm 为轴向间距,分别在外、中、里三孔用探针在从 $Z = 10\text{cm}$ 到 $Z = 19\text{cm}$ 的轴向上,在射频功率 200 W,离子透镜引出偏压($+200\text{V}$, -200V),气压 0.1 Pa 的条件下测量了等离子体参数。测量结果如图 2 所示(图中 A、B、C 曲线分别是里孔、中孔、外孔的数据曲线)。

由图 2 可以看出,靠离子源最近的里孔轴向分布变化比较明显,且轴向中段(离子源口, $Z = 16\text{cm}$ 处)等离子体密度最大,为 $1.87 \times 10^9\text{cm}^{-3}$ 。沿轴向上下两边等离子体密度都迅速减小,离离子源向上最远处($Z = 19\text{cm}$)最小,仅为 $7.96 \times 10^8\text{cm}^{-3}$ 。离离子源较远的中孔和外孔轴向分布变化比较平缓,且从上到下等离子体密度缓慢降低,变化范围从 $7.82 \times 10^8\text{cm}^{-3}$ 到 $2.16 \times 10^8\text{cm}^{-3}$,这是因为实验装置中离子源开口是向上倾斜的(图 1 所示),等离子体从离子源出来以后斜向上运动。另外,里孔各点的等离子体密度比在中孔、外孔都要

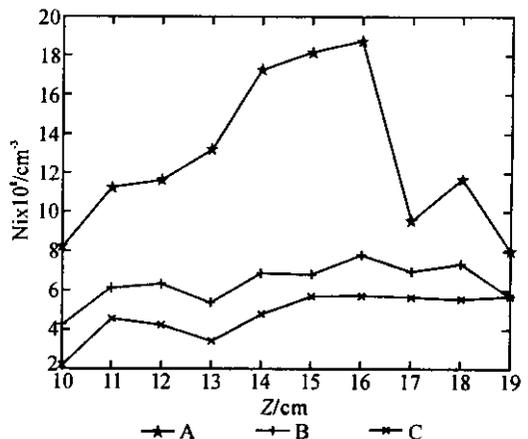


图 2 不同探针孔离子密度轴向分布图

大好几倍,而中孔各点的等离子体密度比外孔各点处大 50%~100%。这说明等离子体从离子源出来之后在整个空间迅速发散,而且离离子源越远,等离子体密度越小,且逐渐倾向于分布均匀。这是因为等离子体是在离子源中放电室里产生再被离子透镜引入到反应室中的,本实验装置中的 TCP 离子源放电产生的等离子体密度较小,所以在被引入到反应室以后与中性气体分子碰撞几率也很小,且在引出过程中电子被电场加速的距离很短,自身的能量较小,电子碰撞的电离截面也较小,导致等离子体密度变化缓和,即反应室中新产生的等离子体相对很少,

且反应室空间尺寸较大,故离子源口的等离子体在反应室内发散以后密度变得小了很多.

2.2 气压变化对离子密度的影响

图3是探针在最靠近离子源的里孔分别在0.4、0.2、0.1、0.08、0.05 Pa的运行气压,200 W的射频功率,离子透镜引出偏压(+200 V, -200 V)的条件下测得的轴向等离子体密度分布.从图中可以看出:在气压较高(0.4、0.1 Pa)时,轴向各点等离子体密度变化比较平缓,且数值较小,基本上都在 $1.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 左右.而气压很低(0.08、0.05 Pa)时,等离子体密度沿轴向的变化很陡峭且杂乱,最高达到了 $2.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$,最低时只有 $0.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.气压在0.1 Pa时,等离子体密度从离子源中心沿上下两边降低,峰值正好处在离子源的中心.我们可以看到,在轴向各点,压强为0.08 Pa时等离子体密度最大.随着压强的增大,等离子体密度逐渐降低,这是因为虽然增加压强的同时电子与其他粒子的碰撞频率增大,电离度上升,但带电粒子之间碰撞复合的几率亦增大^[11].因此,在压强变化的范围内,等离子体密度有一个峰值,在高真空范围内,电离占优势,等离子体密度随压强的增加而增大;在低真空范围内,复合占优势,等离子体密度随压强的增加而低.所以在沉积薄膜的过程中,要合理选择适当的运行气压,使得等离子体的密度尽量分布均匀,才能镀制出高质量、均匀的薄膜.在本实验装置中,运行气压0.08~0.1 Pa有利于沉积薄膜.

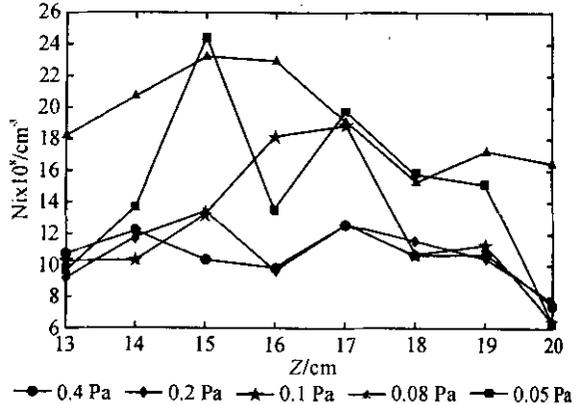


图3 里孔不同气压下离子密度轴向分布

最高达到了 $2.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$,最低时只有 $0.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.气压在0.1 Pa时,等离子体密度从离子源中心沿上下两边降低,峰值正好处在离子源的中心.我们可以看到,在轴向各点,压强为0.08 Pa时等离子体密度最大.随着压强的增大,等离子体密度逐渐降低,这是因为虽然增加压强的同时电子与其他粒子的碰撞频率增大,电离度上升,但带电粒子之间碰撞复合的几率亦增大^[11].因此,在压强变化的范围内,等离子体密度有一个峰值,在高真空范围内,电离占优势,等离子体密度随压强的增加而增大;在低真空范围内,复合占优势,等离子体密度随压强的增加而低.所以在沉积薄膜的过程中,要合理选择适当的运行气压,使得等离子体的密度尽量分布均匀,才能镀制出高质量、均匀的薄膜.在本实验装置中,运行气压0.08~0.1 Pa有利于沉积薄膜.

2.3 AlN 薄膜的红外光谱分析

图4为氮化铝薄膜的FTIR光谱图,实验条件为:衬底温度为室温,电子枪束流500 mA,运行气压 $9.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$,Ar: N₂的配气比为1:1.6,镀膜时间为10 min.

从图上可以清楚看到,在 667 cm^{-1} 处有一个强烈吸收峰,对应于Al-N键的横光学声子振动特征峰^[12],说明膜中已经形成了氮化铝.在图中 1150 cm^{-1} 附近出现的一个展宽的吸收带,是由Al-O键的伸缩振动产生的,这可能是样品在空气中吸附氧被氧化形成氧化铝.而 900 cm^{-1} 附近出现的展宽吸收带是由于潮湿空气中的水分与Al-O-Al反应发生解聚作用生成了Al-OH键.

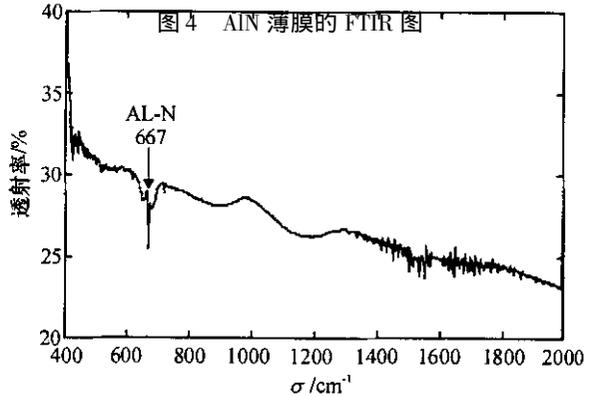


图4 AlN 薄膜的 FTIR 图

3 结论

利用朗缪尔单静电探针,诊断了射频 TCP 等离子体辅助电子枪蒸发镀膜装置反应室内等离子体密度的空间分布规律,并测量了不同气压下等离子体密度的分布,分析了气压变化对离

子密度的影响,得到了理想工作气压.离子源口的等离子体密度很大,沿轴向的变化很陡峭;反应室内的等离子体迅速扩散,并逐渐变得分布均匀.用离子束辅助电子枪蒸发技术首次在室温下制备了氮化铝薄膜,用傅立叶红外光谱测试分析了氮化铝样品的光学特性,检测出样品中含有 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等杂质.

参考文献:

- [1] 黄继颀,王连卫,林成鲁.性能优异的多功能宽禁带半导体 AlN 薄膜[J].功能材料,1999,30(2):141.
- [2] DUPUIE J L, GULARI E. The low temperature catalyzed chemical vapor deposition and characterization of aluminum nitride thin films[J]. J Vac Sci Technol A, 1992, 10:18-28.
- [3] SHIBATA T, ASAI K, NAKAMURA Y, et al. AlN epitaxial growth on off-angle r-plane sapphire substrates by MOCVD[J]. J Cryst growth, 2001, 229:45-49.
- [4] TANAKA S, KERN R S, DEVIS R F. Initial stage of aluminum nitride film growth on 6H-silicon carbide by plasma-assisted, gas-source molecular beam epitaxy[J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(1):37-39.
- [5] OGAWA T, OKAMOTO M, MORIET Y, et al. Aluminum nitride thin films grown by plasma-assisted pulsed laser deposition[J]. Applied Surface Science, 1997, 113/114:57-60.
- [6] MUHL S, ZAPIEN J, MENDEZ J, et al. Aluminium nitride films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. J Phys D: Appl Phys, 1997, 30:2147-2155.
- [7] 龚辉,范正修. c 轴定向氮化铝薄膜的制备[J]. 光学学报, 2002, 22(8):933-936.
- [8] LEONARD V, INTERRAN T, WEILE E. Preparation and properties of aluminum nitride films using an organo-metallic precursor[J]. J Electrochem Soc, 1989, 136(2):472-476.
- [9] 池凌飞,林揆训,姚若河,等. Langmuir 单探针诊断射频辉光放电等离子体及其数据处理[J]. 物理学报, 2001, 50(7):1313-1317.
- [10] 符斯列,陈俊芳,吴先球,等. 等离子体参数诊断及其特性研究[J]. 华南师范大学学报:自然科学版, 2004(2):77-81.
- [11] CHEN J F, ZHAO W F, WU X Q, et al. Ion density distribution in an inductively coupled plasma chamber[J]. Plasma Science & Technology, 2004, 6:2233-2236.
- [12] VISPUTE R D, WU H, NARAYAN J. High quality epitaxial aluminum nitride layers on sapphire by pulsed laser deposition[J]. Appl Phys Lett, 1995, 67:1549-1551.

【责任编辑 黄玉萍】