

射频磁控反应溅射制备 Al_2O_3 薄膜的工艺研究

祁俊路 , 李合琴

(合肥工业大学 材料科学与工程学院 , 安徽 合肥 230009)

摘 要 :采用射频磁控反应溅射法 ,以高纯 Al 为靶材 ,高纯 O_2 为反应气体 ,在不锈钢和单晶 Si 基片上成功地制备了氧化铝(Al_2O_3)薄膜 ,并对氧化铝薄膜的沉积速率、结构和表面形貌进行了研究。结果表明 ,沉积速率随着射频功率的增大先几乎呈线性增大而后缓慢增大 ,随着溅射气压的增加 ,沉积速率先增大 ,在一定气压时达到峰值后继续随气压增大而减小 ,同时随着靶基距的增大而减小 ,随着氧气流量的不断增加 ,靶面溅射的物质从金属态过渡到氧化物态 ,沉积速率也随之不断降低。X 射线衍射图谱表明薄膜结构为非晶态 ;用原子力显微镜对薄膜表面形貌观察 ,薄膜微结构为柱状。

关键词 :射频磁控反应溅射 ;沉积速率 ;氧化铝薄膜 ;非晶态 ;表面形貌

中图分类号 :TB43

文献标识码 :A

文章编号 :1006-7086(2006)02-0075-04

PROCESSES STUDY ON Al_2O_3 THIN FILMS BY RF MAGNETRON REACTIVE SPUTTERING

QI Jun-lu , LI He-qin

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009,China)

Abstract : Al_2O_3 thin films are successfully deposited by RF magnetron reactive sputtering method on stainless-steel and silicon wafer substrates. The aluminum is the target and oxygen is the reactive gas. The deposition rate , structure and surface morphology of aluminum oxide thin films are studied. The results show that the deposition rate firstly increases linearly , then slightly decreases with the increase of sputtering power. The deposition rate decreases with increasing the distance between target and substrate. With increasing sputtering pressure, the deposition rate increases firstly , then decreases after reaching a maximum. There is a sharp decrease in the deposition rate when the target is changed from metallic to oxide sputtering with the increase of oxygen partial pressure. X-ray diffraction of the deposited films shows that all the films are amorphous in room temperature. The AFM surface morphology shows that the microstructure of the aluminum oxide thin films deposited is column.

Key words : RF magnetron reactive sputtering ; deposition rate ; Al_2O_3 thin films ; amorphous ; surface morphology

1 引 言

氧化铝 (Al_2O_3) 薄膜因具有优良的物理化学性能 ,如机械强度和硬度高^[1]、惰性好、透光性好以及高的耐磨损性等 ,在机械、光学及微电子等许多领域有着广泛的应用前景^[2] ,故对 Al_2O_3 薄膜的研究具有重要意义。

Al_2O_3 薄膜的制备方法有多种 ,主要有阳极氧化法 ,溶胶-凝胶法 ,直流反应溅射法 ,离子束辅助沉积法以及磁控反应溅射法等。磁控反应溅射法具有低温、高速的特点 ,可制备内应力小且结构致密的 Al_2O_3 薄膜^[3]。但有关磁控反应溅射法制备 Al_2O_3 薄膜的工艺参数对沉积速率影响规律的研究报道还鲜见。另外 ,不同领域

收稿日期 :2005-08-03.

基金项目 :安徽省自然科学基金 (03044703) 资助。

作者简介 :祁俊路 (1980-) ,男 ,山东省单县人 ,硕士研究生 ,从事磁性和薄膜材料方面的研究。

的应用环境对 Al_2O_3 薄膜性能提出了不同的要求,而选择的工艺对于制备理想性能的薄膜至关重要。因而,要制备高质量且符合要求的 Al_2O_3 薄膜需要选择最佳工艺。作者采用了射频磁控反应溅射法在不锈钢和单晶 $\text{Si}(001)$ 基片上制备了 Al_2O_3 薄膜,研究主要工艺参数对 Al_2O_3 薄膜沉积速率的影响及薄膜的结构和表面形貌。

2 实验

Al_2O_3 薄膜是在 FJL560B1 型超高真空磁控溅射系统上采用 RF 磁控反应溅射法制备。溅射气体为高纯 Ar (99.998%) 和反应气体为高纯 O_2 (99.995%), 经 D08-3B/ZM 型气体质量流量计精确控制后以不同比例通入真空室, 真空室内 Ar 和 O_2 混合气体的总压力由 ZDF-III 型真空计显示。溅射靶材为 $\Phi 60.0 \text{ mm} \times 5.7 \text{ mm}$ 的高纯 Al 靶, 纯度为 99.99%。实验用基片材料为抛光的不锈钢片和单晶 $\text{Si}(001)$ 片。其中, 不锈钢片用于工艺参数的影响分析, Si 片用于结构和形貌分析。镀膜前, 基片和靶材都需要认真清洗。方法是将基片先放在丙酮中超声波清洗 10 min, 目的是除去基片表面的有机污染物, 使其表面清洁, 以提高膜与基片之间的附着力, 再分别用去离子水和无水乙醇清洗。单晶 Si 片还要在 3% 的氢氟酸溶液中浸泡片刻, 以除去表面的氧化层。Al 靶在纯 Ar 气氛中预溅射 20 min, 以除去表面的污染物。溅射前的本底真空度优于 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。待靶的电流和电压充分稳定后再转开样品挡板进行溅射。 Al_2O_3 薄膜制备过程中, 沉积参数的变化范围如下: 射频功率 100~400 W; 真空室工作气压 0.15~1.00 Pa, 靶基距为 50~100 mm; Ar 气流量为 10 sccm, O_2 气流量为 0~3.0 sccm (1 sccm $\approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)。样品托在溅射过程中转动, 以提高成膜的均匀性。

薄膜的厚度由 FTM-V 膜厚仪测得, 再由厚度与沉积时间的比计算出沉积速率; 薄膜的结构用日本理学 D/Max-rB 自动 X 射线衍射仪分析; 薄膜的形貌用本原纳米仪器公司生产的 CSPM-3000 系列原子力显微镜 (AFM) 表征。

3 结果与分析

3.1 工艺参数对沉积速率的影响

3.1.1 射频功率对薄膜沉积速率的影响

图 1 是 Al_2O_3 薄膜沉积速率与射频功率之间的关系曲线。其中, 射频功率的变化范围为 100~400 W, 其他参数相同: 溅射气压 0.5 Pa; 靶基距 70 mm; O_2 气流量为 1.0 sccm, Ar 气流量为 10.0 sccm; 基片温度为室温。由图可看出, 随射频功率的增大, 在 100~200 W 范围内, 沉积速率几乎呈线性增加, 这是因为在溅射镀膜过程中, 基片上的沉积速率与溅射率成正比关系^[4]。另外, 随射频功率的增大, 气体的离化率增强, 等离子体密度增大, 吸附在衬底上的铝原子的解吸数目减少, 与氧原子反应的数目增多, 薄膜的生长速率也随之增大。但 200 W 之后沉积速率的增加率明显变小而随后趋于平缓。这种非线性增加的转变, 作者认为是随溅射粒子能量的继续增大产生了一种叫“离子注入效应”的现象, 这种效应使部分离子深入到晶格内部, 将绝大部分的能量消耗在靶材内部而不是在靶材的表面^[5]。

3.1.2 溅射气压对薄膜沉积速率的影响

图 2 是 Al_2O_3 薄膜沉积速率与溅射气压之间的关系曲线。其他工艺参数相同: 射频功率 200 W, 靶基距 70 mm; Ar 气流量为 10.0 sccm, O_2 气流量为 1.0 sccm; 基片温度为室温。从图中看出, 在溅射气压从 0.15 Pa 升高到 1.00 Pa 的过程中, 沉积速率先随之缓慢增大; 当溅射气压继续增大到 0.50 Pa 时, 沉积速率达到最大值, 随后随着溅射气压的增加, 沉积速率逐渐下降。这种现

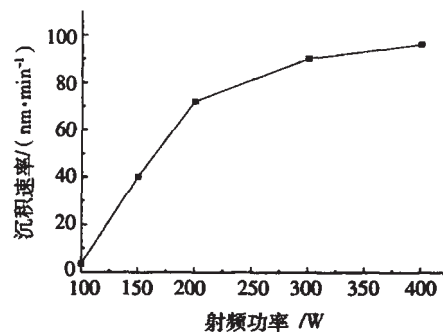


图 1 Al_2O_3 薄膜沉积速率与射频功率之间的关系

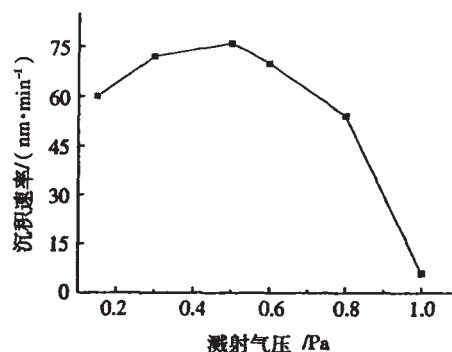


图 2 Al_2O_3 薄膜沉积速率与溅射气压之间的关系

象的产生取决于两方面的因素:靶表面溅射出的粒子数和溅射粒子到达基片的几率。其中,后者与溅射粒子的平均自由程有关,其表达式为^[6]

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi (R + R_{Ar})^2 p} \quad (1)$$

式中 λ 为溅射粒子的平均自由程; R 和 R_{Ar} 分别为溅射粒子和 Ar 的原子半径; p 为溅射气压; k 为与气体状态有关的常数; T 为气体的温度。由式(1)可知,射频功率一定时,气体的溅射率不变。当溅射气压较低时,气体分子密度较小。虽然溅射粒子的平均自由程较大,与气体粒子碰撞的几率小,溅射粒子到达衬底的几率较大而真空室中被电离的气体原子数相对较少,轰击靶面的气体离子浓度低,使得靶表面被溅射出的粒子数也较少,因此薄膜的沉积速率小。而随着溅射气压的增高,溅射粒子的平均自由程变小,其到达衬底的几率减小,但是由于真空室被电离的气体原子数目增多,轰击靶表面的气体离子浓度增大,使靶表面被溅射出的粒子数大大增加,因此薄膜的沉积速率随溅射气压的增高而迅速增大;当溅射气压过高时,虽然靶表面被溅射的粒子数目增多,但溅射粒子与气体粒子碰撞几率也增大,溅射粒子的平均自由程变得非常小,其到达衬底的几率大大降低,因此,薄膜的沉积速率呈下降趋势。

3.1.3 靶基距对薄膜沉积速率的影响

图3是 Al₂O₃ 薄膜沉积速率与靶基距之间的关系曲线。当靶基距从 50 mm 变化到 100 mm 时,其他工艺参数分别为:溅射气压 0.5 Pa,射频功率 200 W,O₂ 气流量 1.0 sccm,Ar 气流量 10.0 sccm;基片温度为室温。由图可见,Al₂O₃ 薄膜的沉积速率随靶基距增大而减小。由式(1)可知,溅射气压一定时,溅射粒子的平均自由程一定。当靶基距增大时,溅射粒子飞向基片时与气体粒子的碰撞次数就会增加,进而到达基片的几率减小,所以沉积速率下降。靶基距减小时,沉积速率增大,但薄膜均匀性就会变差。当靶基距过小时,一方面容易灭辉,另一方面高能粒子对薄膜生长面的轰击有可能对薄膜造成损伤,形成缺陷^[7]。因此,适当选择靶基距对于沉积高质量的薄膜是非常重要的。

3.1.4 O₂ 气流量对薄膜沉积速率的影响

图4是 Al₂O₃ 薄膜沉积速率与氧气流量之间的关系。除氧气流量在 0~3.0 sccm 范围变化以外,其他参数相同:溅射功率 200 W,溅射气压 0.5 Pa,靶基距 70 mm,基片温度为室温;Ar 气流量固定为 10.0 sccm。由图可见,在 O₂ 流量变化过程中,沉积速率呈现了3种不同的变化状态。状态1:当 O₂ 气流量在 0~1.0 sccm 范围内,沉积速率下降缓慢;状态2:当流量在 1.0~2.0 sccm 之间时,沉积速率急剧下降;状态3:如果流量超过了 2.0 sccm 后,沉积速率变化趋于平缓。这3种状态分别对应金属模式、过渡模式和氧化物模式^[8]。

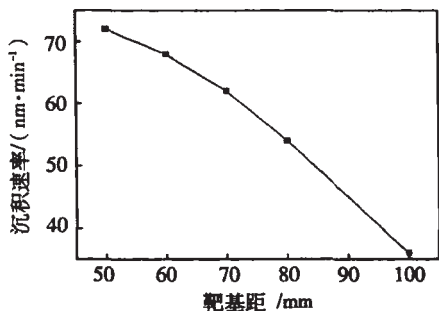


图3 Al₂O₃ 薄膜沉积速率与靶基距之间的关系

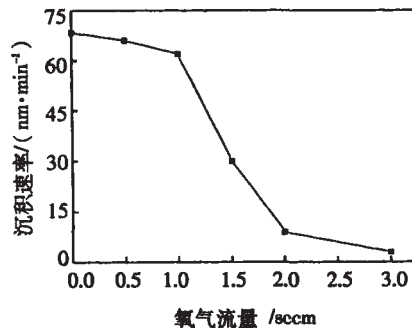


图4 Al₂O₃ 薄膜沉积速率与氧气流量之间的关系

O₂ 气流量小于 1.0 sccm 时,沉积速率很大但变化缓慢,这主要因为 O₂ 含量较少,溅射出的 Al 原子将 O 原子消耗完后还有大量剩余,此时没有多余的 O 原子去氧化靶材料,靶面处于较清洁纯金属状态,保持了同纯氩溅射差不多的溅射率和沉积速率。O₂ 气流量在 1.0~2.0 sccm 之间时,O₂ 气与溅射出的 Al 原子完全反应后还有少量剩余,这部分 O₂ 刻蚀靶面,并在靶上形成一层松散的 Al₂O₃ 薄层;随着 O₂ 气流量的增大,用于刻蚀面的剩余氧气也就越来越多,靶面上形成的越来越厚的 Al₂O₃ 层导致沉积速率急剧下降,这就是“靶中毒”。

现象^[9]。这主要因为 Al_2O_3 薄膜的溅射率比 Al 的溅射率低得多^[5],而且沉积速率与溅射率几乎成正比关系,一旦靶面形成刻蚀区就会使薄膜的沉积速率显著下降。溅射气氛中,惰性气体的溅射率最大,在总的溅射气压保持不变的情况下, O_2 的掺入相当于降低了 Ar 气压,从而导致轰击靶材的 Ar^+ 数目减少,而 Ar^+ 数目的减少带来的溅射率的降低又不能完全由 O_2 来补偿,所以总的溅射率的下降,又致使沉积速率急剧下降。 O_2 流量超过 2.0 sccm 时,靶面处于基本稳定的靶中毒态,沉积物与靶面附着牢固。此时靶面上已经形成稳定的 Al_2O_3 薄层,溅射完全处于氧化物模式。这也相当于溅射 Al_2O_3 化合物沉积薄膜,所以沉积速率趋于平缓下降。

3.2 结构分析

图 5 为 $\text{Si}(001)$ 基片上沉积薄膜的 X 射线衍射图谱。沉积参数为:射频功率 200 W,靶基距 70 mm,溅射气压 0.5 Pa, O_2 气流量 1.0 sccm,Ar 气流量 10.0 sccm,基片温度 300 °C。由图可见,除了衬底的衍射峰之外,在大约 38.98° 的位置还出现了不是很明显的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射非晶包。这说明在该工艺条件下沉积的薄膜为无定形的非晶结构。这与文献报道一致。由于设备加热系统的限制(小于 400 °C),Al、 Al_2O_3 等材料的氧化物薄膜一般形成无定形的非晶结构。

3.3 表面形貌分析

图 6 是在单晶 $\text{Si}(001)$ 基片上沉积的 Al_2O_3 薄膜的表面三维形貌。其沉积工艺参数为:射频功率 200 W,溅射气压 0.5 Pa;靶基距 70 mm;基片温度为 300 °C, O_2 气流量 1.0 sccm,Ar 气流量 10.0 sccm。三维形貌图直观地反映出薄膜的生长情况,即磁控溅射制备的 Al_2O_3 薄膜是柱状组织结构,这与 Thornton 模型^[10]相一致。该模型表示如下

$$\frac{T_s}{T_M} < 0.1 \quad (2)$$

式中 T_s 为基片温度, T_M 为 Al_2O_3 的熔点。式(2)对于金属薄膜非常有价值,并且长期以来也普遍用于金属的氧化物^[11]。薄膜并不完全是严格的柱状,而是由绝大部分的锥形晶粒组成的多孔结构,且晶粒与晶粒之间存在空隙。这样的结构整体密度比块材小,但晶体内部位错和畸变较多,因此薄膜的硬度最大^[5]。

4 结 论

(1) 以高纯 Al 作靶材,采用射频磁控反应溅射法在不锈钢和单晶 $\text{Si}(001)$ 基片上成功地制备出 Al_2O_3 薄膜。(2) 沉积速率随射频功率的增大先在 100~200 W 之间几乎呈线性增大而后缓慢增大,随着溅射气压的增加,沉积速率先不断增大,在 0.5 Pa 时达到最大值后沉积速率又随溅射气压继续增大而减小,且随靶基距的增大而减小,随氧气流量的不断增大,靶面由金属态过渡到氧化物态,沉积速率也随之不断减小。(3) X 射线衍射图谱表明,磁控溅射沉积的薄膜为无定形的非晶结构;AFM 图显示,薄膜的微结构为柱状晶粒。

参考文献:

- [1] CHOU T C, NIEH T G, MCADAMS S D, *et al.* Microstructure and mechanical properties of thin films of aluminum oxide[J]. Scripta Metallurgica et Materiala, 1991, 25:2203~2208.

(下转第 111 页)

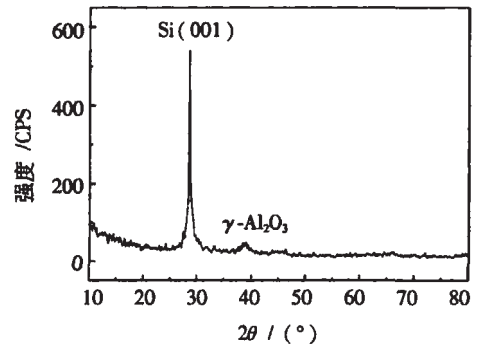


图 5 薄膜的 X 射线衍射图谱

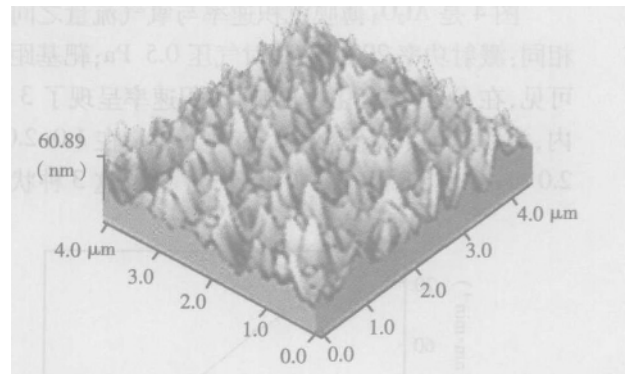


图 6 Al_2O_3 薄膜的表面三维形貌

5 结 论

空间斯特林制冷机的制冷性能不仅取决于制冷机的结构形式、扫气容积、动力学性能、回热器效率等因素,而且还与斯特林制冷机的工作环境温度有直接关系,若不能及时将压缩机产生的热量散出,往往会使得斯特林制冷机的制冷性能劣化,驱动电机效率降低。为提高斯特林制冷机的制冷性能,应设法降低制冷机室温腔、压缩腔和接管处的温度,使其维持在室温附近。采用辐射制冷器与斯特林制冷机组成复合制冷系统,可以有效地降低斯特林制冷机前级温度,保证斯特林制冷机空间工作性能。

参考文献

- [1] 达道安. 空间低温技术[M]. 北京:宇航出版社,1991.
- [2] 洪国同,郭方中,陈正刚,等. 80/0.25 星载斯特林制冷机试验样机研制[J]. 低温工程,1999(4):62~66.
- [3] 朱建炳,潘雁频. 空间制冷技术在星载红外传感器中的应用与发展. 真空与低温[J],2003(1):6~12.
- [4] 章熙民,任泽霖,梅飞鸣. 传热学[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1995.

(上接第78页)

- [2] KARI.KOSKI, JORMA.HOLSA, PIERRE.JULIET. Properties of aluminum oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films,1999,339:240~248.
- [3] 刘永杰,刘 忆,董 闯,等. Al₂O₃ 薄膜的应用和制备[J]. 真空与低温,2002,8(4):236~239.
- [4] 李学丹,万学英,姜祥祺,等. 真空沉积技术[M]. 杭州:浙江大学出版社,1984.
- [5] 田民波,刘德令. 薄膜科学与技术手册(上册)[M]. 北京:机械工业出版社,1991.
- [6] 杨邦朝,王文生. 薄膜物理与技术[M]. 成都:电子科技大学出版社,1997.
- [7] 冯丽萍,刘正堂,刘文婷,等. 蓝宝石衬底上制备 SiO₂ 薄膜的研究[J]. 材料科学与工艺,2005,15(2):131~134.
- [8] 张随新,陈国平. 磁控反应溅射氧化锡的工艺研究[J]. 真空科学与技术,1995,15(6):415~419.
- [9] KOSKI K, HOLSA J, JULIET P. Deposition of aluminum oxide thin films by reactive magnetron sputtering[J]. Surface coatings and technology, 1999, 116-119 : 716~720.
- [10] THORTON J A, High raet thick film growth[J].ANN REV MATER. SCI,1977,7:239~260.
- [11] SOHN Y H, BIEDERMAN R R, SISSON JR R D. Microstructural development in physical vapor-deposited partially stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Thin Solid Films, 1994, 250:1~7.

新 书 预 告

由东北大学徐成海教授任主编(巴德纯教授(东北大学)、于溥教授级高工(沈阳真空技术研究所)、达道安研究员(航天部510所)、张世伟副教授(东北大学))任副主编的“真空工程技术”一书将于2006年上半年由化学工业出版社出版。全书约200万字,分上、下两册。上册共15章,内容包括真空技术基础、真空泵、真空测量仪器、真空阀门、密封等零部件以及真空容器和真空系统设计计算等;下册共17章,主要内容是真空技术在各工业领域中的应用,包括冶金、热处理、镀膜、干燥、浸渍、包装、蒸馏、过滤、输送、绝热、航天、核工业领域,还有真空工程材料与工艺等。本书应该是当前真空工程技术界内容较全面的工程技术书籍之一。本书请中国工程院院士闻立时研究员撰写了序言,聘请了真空界知名人士杨乃恒教授为顾问委员会主任委员,李云奇教授、姜燮昌高工、范垂祯研究员、张树林教授为顾问委员会副主任委员。合肥工业大学胡焕林教授等十几位真空科技工作者参加了编写工作。(东北大学 张志军 供稿)