氮气含量对射频磁控溅射法制备的 AlN 薄膜 微观结构与力学性能的影响

余志明¹, 刘丹瑛¹, 魏秋平^{1,2}, 张雄伟¹, 龙 芬¹, 罗嘉祺¹, 王一佳¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 用 Ar 气和 N₂ 气分别作为溅射气体和反应气体, 采用射频反应磁控溅射法, 通过调节工作气体(Ar 气与 N₂ 气的混合气体)中 N₂ 的含量(体积分数) $\varphi(N_2)$, 在硅(100)衬底上制备一系列六方结构 AlN 多晶薄膜, 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和纳米压痕仪等对薄膜特性进行测试与分析。结果表明, $\varphi(N_2)$ 对 AlN 薄膜的择优取向、结晶性、沉积速率与力学性能的影响都十分显著, 对薄膜的微观结构和表面粗糙度也有一定影响: 随 $\varphi(N_2)$ 增大, 薄膜的厚度和沉积速率逐渐减小, 结晶性也发生显著变化; 较高的 $\varphi(N_2)$ 有利于 AlN 薄膜沿(002)晶面择优生长; $\varphi(N_2)$ 对 AlN 薄膜的硬度影响较大, 而对弹性模量影响较小。实验制备的 AlN 薄膜具有良好的纳米力学性能, 硬度平均值在 12.0~29.3 GPa 之间, 弹性模量平均值在 184.0~209.8 GPa 之间。

关键词: 氮化铝薄膜; 反应溅射; 择优取向; 纳米压痕; 硬度

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2014)1-101-07

Effect of nitrogen concentration on microstructure and mechanical properties of reactive radio frequency magnetron sputtered AlN thin films

YU Zhi-ming¹, LIU Dan-ying¹, WEI Qiu-ping^{1,2}, ZHANG Xiong-wei¹, LONG Fen¹, LUO Jia-qi¹, WANG Yi-jia¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The wurtzite structural aluminum nitride (AlN) films were deposited on Si(100) wafers by reactive radio frequency (RF) magnetron sputtering system, using a gas mixture of Ar(sputtering gas) and N₂ (reactive gas) with varying nitrogen flow ratio. The properties of aluminum nitride thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and nanoindentation techniques. The results show that the preferred orientation, crystallinity, deposition rate and nanomechanical properties significantly depend upon the nitrogen flow ratio. The microstructure and the surface roughness are also influenced by the nitrogen flow ratio. As the nitrogen flow ratio increases, the thickness and deposition rate of the film decrease, and the crystallinity of the films changes obviously. The growing of AlN films along preferred orientation (002) is improved under higher nitrogen flow ratio. The nitrogen concentration has little influence on the elastic modulus but obviously affects the hardness of AlN films. The AlN films fabricated in this study have excellent nano-mechanics properties with hardness in the range of 12.0~29.3 GPa and elastic modulus in the range of 184.0~209.8 GPa.

Key words: AlN films; reactive sputtering; preferred orientations; nanoindentation; hardness

AlN 属于 III-V 族化合物半导体材料, 一般以六方晶系中的纤锌矿结构存在。AlN 具有一系列优异的物理化学性质, 应用范围很广, 如: AlN 具有优良的

压电性、很高的声传播速率和较高的机电耦合系数, 是 GHz 级声表面波(SAW)和体波(BAW)器件的优选压电材料^[1]; 具有很高的击穿场强、热导率、电阻率

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21271188); 中国博士后科学基金资助项目(2012M521541)

收稿日期: 2013-03-04; 修订日期: 2013-04-22

通讯作者: 魏秋平, 讲师, 博士。电话: 0731-88830335; E-mail: qiupwei@csu.edu.cn

和化学稳定性,可用于电子器件和集成电路的封装、介质隔离和绝缘材料;由于它与硅、氮化镓有较好的热匹配和较小的点阵失配(约5%),因而可作为层间材料应用于高温大功率电子器件^[2];而且AlN属于直接带隙半导体,禁带宽度为6.2 eV,是重要的蓝光、紫外发光材料^[3];此外,AlN也是1种硬度很高的陶瓷材料,显微硬度高达22 GPa^[4],而当被应用到TiN/AlN的超点阵结构时,平均硬度达到30 GPa^[5]。

目前,制备AlN薄膜的方法很多,常见的有磁控溅射法、化学气相沉积法、脉冲激光沉积法、分子束外延法等。其中的反应磁控溅射法具有沉积温度低、成本低、工艺易控制等优点,因而应用最广泛^[6-7]。AlN薄膜的微观结构对其性能有很大影响,例如在SAW器件的应用方面,不同择优取向的薄膜具有不同的压电性能^[8]。无论采用何种制备方法,关键均在于通过调节工艺参数来实现对氮化铝薄膜微观结构的有效控制,从而最终实现对氮化铝薄膜性能的调控。

为了成功地将AlN薄膜应用于各类电子器件,除了需要研究该薄膜的光学、电学性能外,深入研究其力学性能也非常必要。磁控溅射的工艺参数主要有气压、功率、基体温度、靶基距和工作气体的比例等,目前关于N₂含量对AlN薄膜取向结构的影响还没有统一的定论,有关N₂含量对AlN薄膜纳米力学性能影响的研究也甚少。本文作者采用射频反应磁控溅射法在Si(100)衬底上制备AlN薄膜,分别采用Ar气和N₂气作为溅射气体和反应气体,研究工作气体中N₂的体积分数对AlN薄膜的晶体结构、表面形貌和纳米力学性能等的影响,预期得到结晶取向性较好、表面光滑、力学性能良好的AlN薄膜,以期对择优取向AlN薄膜的制备提供实验基础,对于AlN薄膜的应用也具有指导意义。

1 实验

采用CSU550-I型超高真空磁控溅射多功能镀膜设备制备AlN薄膜。溅射靶为直径60 mm、厚度4 mm的圆片形Al靶,纯度为99.999%。溅射气体和反应气体分别为Ar气和N₂气,纯度均为99.999%。基体Si(100)片的尺寸为10 mm×10 mm×0.5 mm,沉积面经过镜面抛光,粗糙度小于10 nm。实验前,依次用丙酮、无水乙醇、5%(体积分数)的HF酸溶液和去离子水对基片进行超声清洗。镀膜工艺参数如下:本底真空度为1.8×10⁻³ Pa,溅射功率200 W,靶基距30 mm,溅射气压0.2 Pa,溅射时间1 h。采用D08-3B/EM

型质量流量计来调节N₂和Ar的体积流量,利用式(1)计算在溅射工作气体(氮气和氩气的混合气体)中N₂的体积分数:

$$\varphi(N_2) = \frac{F(N_2)}{F(N_2) + F(Ar)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $F(N_2)$ 和 $F(Ar)$ 分别为N₂和Ar的体积流量, cm³/min。

实验共制备5块样品,所用氮气和氩气的流量比 $F(N_2):F(Ar)$ 分别为:3:7、4:6、5:5、6:4、12:3,即溅射工作气体中,N₂的体积分数 $\varphi(N_2)$ 分别为30%、40%、50%、60%和80%。基体不加热,处于自然状态,溅射过程中基体温度一般在30~150 °C之间变化。

用Dmax-2500VBX型X射线衍射仪(XRD)分析薄膜的晶体结构,采用Cu K α 射线源, $\lambda = 0.154$ nm,为了避开 2θ 位于69.17°处的硅基体的Si(400)衍射峰,扫描范围为20°~68°;利用SOLVER P47型原子力显微镜(AFM)分析薄膜的表面形貌和粗糙度;通过Quanta200 Environmental型扫描电镜(SEM)表征薄膜的截面形貌和厚度;利用瑞士CSM仪器股份有限公司生产的UNHT型纳米压痕测试仪测定薄膜的硬度和弹性模量,对每个涂层试样选取3~5个点进行测量,为了避免基体对测试结果产生影响,压入深度小于薄膜厚度的10%,实验过程中所加载荷范围为0.46~2 mN,通过调节载荷的大小来调节压入深度。

2 结果与讨论

2.1 沉积速率

图1所示为AlN薄膜断面SEM形貌。从图1可看到 $\varphi(N_2)$ 为30%、40%、50%、60%时,AlN膜厚分别为1.86、1.57、1.33和1.22 μ m,相应的沉积速率分别为31、26.2、22.2和20.3 nm/min,可见随N₂体积分数增大,AlN薄膜厚度和沉积速率都逐渐减小。

在一定的溅射气压下, $\varphi(N_2)$ 增加意味着 $\varphi(Ar)$ 减小,轰击靶材的氩离子数目随之减少,由于氩离子比氮离子对靶材的溅射产额大,所以随N₂体积分数增大,薄膜的沉积速率减小^[9-10];另外,随 $\varphi(N_2)$ 增大,靶面形成化合物AlN,溅射过程由金属态转变为中毒态,而正离子对AlN化合物的溅射产额远远小于对金属的溅射产额,所以沉积速率减小。

2.2 AlN薄膜的结构

图2所示是AlN薄膜XRD谱。从图2可看出, φ

图 1 不同 N₂ 体积分数下沉积的 AlN 薄膜断面 SEM 形貌

Fig.1 The cross-sectional SEM images of AlN thin films deposited at various volume fraction of nitrogen
(a)—30%; (b)—40%; (c)—50%; (d)—60%

图 2 不同 $\varphi(N_2)$ 下沉积的 AlN 薄膜 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of AlN thin films deposited at various nitrogen volume fraction

(N₂)为 30%时,薄膜中同时出现六方结构 AlN 的(100)、(002)、(102)和(103)晶面的衍射峰;当 $\varphi(N_2)$ 为 40%时,AlN 薄膜呈很强的(100)择优取向,且结晶性大大增强;当 $\varphi(N_2)$ 为 50%~80%时,AlN 薄膜都为 c 轴择优取向,但结晶性随 $\varphi(N_2)$ 增大而逐渐变差。图 2 中有 4 个试样的 XRD 谱中都出现了 SiO₂的(110)衍射峰,这可能是由于硅片表面的氧化层没有被腐蚀完全或是薄膜制备过程中因反应腔体的真空度不够高而被腔体中残留的氧气氧化所致;金属铝衍射峰的出现主要是由于溅射功率较高,从靶表面溅射出的铝原子没被完全氮化就直接沉积到基体上而引起的。

随 $\varphi(N_2)$ 增大,薄膜的结晶性和取向性发生显著的变化,这是由于沉积速率发生改变,影响基体表面吸附原子的形核数目以及迁移、重排能力,从而影响薄膜的结晶取向。

众所周知,纤锌矿 AlN 中存在 2 种 Al—N 键,即 B₁ 键和 B₂ 键,B₂ 键的形成能大于 B₁ 键的形成能。AlN 的(100)面只由 B₁ 键组成,而(002)、(101)、(102)、(103)面都由 B₁ 和 B₂ 键共同组成^[11]。因此,吸附原子的能量越高越有利于形成含 B₂ 键的晶面,由于(002)和(103)

面中 B_2 键的相对含量更多,因此其形成能较高。在溅射过程中,当 $\varphi(N_2)$ 较低时,氩气的含量相对较高,溅射出的铝粒子的动能更大,有利于 B_2 键的形成,从而促进高能构型的形成。然而,当 $\varphi(N_2)$ 较高时,由于 Ar 含量减小,中性氩粒子对溅射粒子的散射和反溅过程减少,导致溅射粒子的能量损失减小,因而薄膜表面的吸附原子仍可能具有充足的能量而形成 B_2 键。

另外,晶面的原子堆叠方式也影响薄膜的择优取向性。密排晶面的能量最低、最稳定,在形成稳定点阵构型的过程中需较长的迁移、重排时间^[12],因此密排晶面的生长需要较低的沉积速率。

当 $\varphi(N_2)$ 为 30% 时,衬底表面吸附的 Al 原子的能量较高,有利于 B_2 键的形成,因而出现多种晶面共存的情况;另一方面,由于(002)晶面的排列最紧密,(103)晶面的排列最松散,此时沉积速率太高,不利于密排(002)晶面的形成,因而有利于排列松散的(103)晶面生长。当 $\varphi(N_2)$ 增大到 40% 时, N 原子的浓度增加, Al 与 N 原子之间的反应更充分,有利于 Al 与 N 原子形成 AlN 薄膜,而且沉积速率有所减小,增大了衬底表面吸附原子的扩散长度,这都有利于改善薄膜的结晶性能,但此时沉积速率仍很高,并且随 $\varphi(N_2)$ 增大,吸附的 Al 原子能量减小,导致薄膜沿(100)面择优生长。当 $\varphi(N_2)$ 在 50%~80% 之间时,由于沉积速率较小,有利于吸附原子迁移、重排形成最紧密堆积的构型,并且由溅射粒子与中性氩粒子之间的散射、反溅等引起的能量损失减小,使到达基体表面的吸附原子的能量足以形成 B_2 键,而且有充足的 N 原子与 Al 原子发生化学计量反应,从而有利于生成(002)取向性较好的同质 AlN 薄膜^[13]。

2.3 薄膜表面形貌

图 3 所示为 AlN 薄膜的原子力显微镜(AFM)图的二维图和三维图,从二维图中可以看到,AlN 薄膜表面的颗粒呈鹅卵石形,分布较均匀、致密。

图 4 所示为 AlN 薄膜表面粗糙度随 $\varphi(N_2)$ 的变化。从图中可见,在 $\varphi(N_2)$ 为 30%~40% 和 50%~80% 之间,薄膜的表面均方根粗糙度随 $\varphi(N_2)$ 增大而减小,而在 $\varphi(N_2)$ 由 40% 增大到 50% 时,粗糙度增大。在 $\varphi(N_2)$ 为 30%~80% 之间,AlN 薄膜表面沿 z 轴方向的最大突起(R_{max})在 24.5~44.5 nm 之间,均方根粗糙度(RMS)在 4.1~5.6 nm 之间,薄膜较光滑,粗糙度远小于声表面波器件要求的 30 nm 以下^[14],再考虑到薄膜的结晶取向,确定 $\varphi(N_2)$ 为 50% 时 AlN 薄膜最能满足声表面波器件的要求。溅射参数对薄膜表面粗糙度的影响有 2 个方面^[15]:一是沉积速率过快时,减小了 Al、N 原子

在基片表面的扩散长度,使之晶化速度减慢,从而使表面粗糙;二是为了降低总的表面能,细小晶粒间有 1 种聚合作用,当溅射速率过快时,细小晶粒间的聚合作用减小,使得表面平滑。这 2 个因素综合作用决定了表面粗糙度与氮气浓度的关系。

2.4 AlN 薄膜的纳米力学性能

图 5 所示为不同 $\varphi(N_2)$ 下制备的 AlN 薄膜沿压入深度的硬度和弹性模量分布图。在本文的纳米压痕实验中,压入深度约在 28~80 nm 之间,其中压入深度在 52 nm 和 80 nm 附近对应的加载分别为 1 mN 和 2 mN,而在低于 40 nm 的压入深度所对应的加载为 0.46~0.62 mN。从图 6 可以看出,当 $\varphi(N_2)$ 为 30% 时,薄膜的硬度最大,约在 24.0~40.0 GPa 之间,弹性模量约在 169.0~240.8 GPa 之间。 $\varphi(N_2)$ 为 40% 和 50% 时,薄膜的力学参数与 $\varphi(N_2)$ 为 30% 时相近,硬度约在 11.0~13.0 GPa 之间,弹性模量 w 为 163.1~205.6 GPa。尽管 Sheng-Rui Jian^[4,16] 及 Feby Jose 等^[17] 在采用较浅压入深度的情况下(如 20~40 nm)获得了可靠的力学性能,但在本实验中,当 $\varphi(N_2)$ 为 30% 和 60% 时,在所测压入深度范围内薄膜力学性能的离散度较大,这可能是由于“shallow indentation”带来的误差(通常在 40 nm 以下,很难确定压痕面积函数)很难排除所致。

总体来看,随 $\varphi(N_2)$ 增大,AlN 薄膜的硬度和弹性模量的变化趋势基本一致,然而 $\varphi(N_2)$ 对薄膜硬度影响更大,而对弹性模量的影响较小。本文作者制备的 AlN 薄膜具有良好的力学性能,硬度平均值在 12.0~29.3 GPa 之间,弹性模量平均值在 184.0~209.8 GPa 之间,同国内外其他研究者的报道一致。

Figuroa U^[18] 研究溅射气压对玻璃基体上溅射沉积 AlN 薄膜硬度的影响,认为残余应力的变化及其对硬度和断裂性能的影响主要与薄膜的柱状生长和薄膜厚度有关。Medjani F 等^[19] 的研究结果表明,基体温度和 N_2 偏压对 AlN 薄膜的硬度有较大的影响,认为这可能与薄膜中的残余应力及薄膜的晶粒尺寸有关。Jian Sheng-rui 等^[20] 在研究功率对(103)择优取向的 AlN 薄膜硬度的影响中发现,当晶粒尺寸在 17.6~37.5 nm 之间时,薄膜的硬度符合反 Hall-Petch 效应,随晶粒尺寸增大,薄膜硬度逐渐增大。由此可见,薄膜的纳米力学性能与其微观结构有关,晶体取向、晶粒尺寸、残余应力及厚度等都会对其造成影响。

XRD 和 SEM、AFM 测试结果均表明,在不同 $\varphi(N_2)$ 下制备的 AlN 薄膜的晶体取向、薄膜厚度、表面形貌都不相同,而且在薄膜的制备过程中,由于薄膜与基体的热膨胀系数差异、以及薄膜中存在空位、缺陷等,

图 3 不同 $\varphi(\text{N}_2)$ 下沉积 AlN 薄膜的二维和三维原子力显微(AFM)图

Fig.3 Surface AFM (atomic force microscope) images of AlN films deposited at various $\varphi(\text{N}_2)$

(a)—30%; (b)—40%; (c)—50%; (d)—60%; (e)—80%

- deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 363: 80–85.
- [8] 尹涛涛, 杨保和, 李翠平, 等. (100)取向 AlN 薄膜的制备及其压电性能研究[J]. *光电子·激光*, 2012, 23(7): 1327–1332.
YIN Tao-tao, YANG Bao-he, LI Cui-ping, et al. Preparation and piezoelectric properties of (100) oriented AlN film [J]. *Journal of Optoelectronics-Laser*, 2012, 23(7): 1327–1332.
- [9] PENZA M, de RICCARDIS M F, MIRENGHI L, et al. Low temperature growth of R.F. reactively planar magnetron-sputtered AlN films [J]. *Thin Solid Films*, 1995, 259(2): 154–162.
- [10] ABABNEH A, SCHMID U, HERNANDO J, et al. The influence of sputter deposition parameters on piezoelectric and mechanical properties of AlN thin films [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2010, 172(3): 253–258.
- [11] XU X H, WU H S, ZHANG C J, et al. Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 388(1/2): 62–67.
- [12] CHENG H, SUN Y, ZHANG J X, et al. AlN films deposited under various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 254(1/2):46–54.
- [13] KUSAKA K, TANIGUCHI D, HANABUSA T, et al. Effect of sputtering gas pressure and nitrogen concentration on crystal orientation and residual stress in sputtered AlN films [J]. *Vacuum*, 2002, 66(3/4): 441–446.
- [14] 许昌昆, 孟秀林, 林江, 等. 声表面波器件及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 99–107.
- XU Chang-Kun, MENG Xiu-Lin, LIN Jiang, et al. *Acoustic Surface Wave Apparatus and its Application* [M]. Beijing: Science Press, 1984: 99–107.
- [15] 许小红, 武海顺, 张富强, 等. 氮化铝薄膜结构和表面粗糙度的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2000, 29(6): 394–397.
XU Xiao-hong, WU Hai-shun, ZHANG Fu-qiang, et al. Studies of the structure and surface roughness of AlN thin films [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2000, 29(6): 394–397.
- [16] JIAN S R, JUANG J Y. Indentation-induced mechanical deformation behaviors of AlN thin films deposited on c-plane sapphire [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012(36): 1–6.
- [17] JOSE F, RAMASESHAN R, TRIPURA SUNDARI S, et al. Nanomechanical and optical properties of highly a-axis oriented AlN films [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(25): 254102.
- [18] FIGUEROA U, SALAS O, OSEGUERA J. Process-microstructure-properties relationship during formation of AlN layers by physical vapour deposition [J]. *Surface Engineering*, 2006, 22(2): 109–120.
- [19] MEDJANI F, SANJIN S R, ALLIDI G, et al. Effect of substrate temperature and bias voltage on the crystallite orientation in RF magnetron sputtered AlN thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(1): 260–265.
- [20] JIAN S R, CHEN G J, JANG J S C, et al. Nanomechanical properties of AlN(103) thin films by nanoindentation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 494(1/2): 219–222.

(编辑 汤金芝)