

反应磁控溅射法制备氮化铝钪薄膜

陈宇昕, 刘玉菲, 尚正国

引用本文:

陈宇昕, 刘玉菲, 尚正国. 反应磁控溅射法制备氮化铝钪薄膜[J]. *光学精密工程*, 2020, 28(9): 1924–1929.

CHEN Yu-xin, LIU Yu-fei, SHANG Zheng-guo. Preparation of ScAlN thin film through reactive magnetron sputtering[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28(9): 1924–1929.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/OPE.20202809.1924>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超薄硅衬底氮化铝Lamb波压电谐振器

Aluminum nitride Lamb wave piezoelectric resonators based on ultrathin silicon substrates
光学精密工程. 2018, 26(2): 371–379 <https://doi.org/10.3788/OPE.20182602.0371>

磁控溅射法制备的五氧化二钒薄膜光电特性

Optical and electrical properties of vanadium pentoxide films prepared by RF reactive magnetron sputtering
光学精密工程. 2015, 23(9): 2438–2445 <https://doi.org/10.3788/OPE.20152309.2438>

柔性声表面波器件的波模式分析

Analysis on wave mode of flexible surface acoustic wave devices
光学精密工程. 2016, 24(6): 1328–1334 <https://doi.org/10.3788/OPE.20162406.1328>

声表面波紫外光探测器的研究进展

Research progress of surface acoustic wave ultraviolet detectors
光学精密工程. 2020, 28(7): 1433–1445 <https://doi.org/10.37188/OPE.20202807.1433>

微机电火工品薄膜结构换能元

Film structure energy conversion components for MEMS initiators
光学精密工程. 2018, 26(9): 2319–2325 <https://doi.org/10.3788/OPE.20182609.2319>

文章编号 1004-924X(2020)09-1924-06

反应磁控溅射法制备氮化铝钪薄膜

陈宇昕^{1,2}, 刘玉菲^{1,2}, 尚正国^{1,2*}

(1. 重庆大学 光电工程学院, 重庆 400044;

2. 重庆大学 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要: 为了制备出压电性能良好、c 轴择优生长的氮化铝钪压电薄膜, 本文利用脉冲直流反应磁控溅射法制备了几组氮化铝钪薄膜, 通过控制变量, 并利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和压电系数测试仪等测试设备, 研究了气体流量、功率、衬底温度、缓冲层结构以及掺钪对薄膜结晶质量及性能的影响, 优化了工艺参数。结果表明, 相比于钛铂缓冲层, 使用氮化铝/钛/铂缓冲层制备薄膜, 可以使摇摆曲线半高宽由 2.62° 降至 2.38° 。然后, 对钪掺杂机理进行了简单分析, 本文所制备氮化铝钪薄膜的纵向压电系数 d_{33} 高达 -10.5 pC/N, 是纯氮化铝压电系数的 1.9 倍, XRD 图谱及 SEM 图像表明, 在该掺杂浓度下, 压电系数的提高主要是通过钪掺杂产生的晶格畸变引起, 而非改变了晶体结构。

关键词: 压电薄膜; 氮化铝钪; 磁控溅射; 工艺参数

中图分类号: O484.1 文献标识码: A doi: 10.37188/OPE.20202809.1924

Preparation of ScAlN thin film through reactive magnetron sputtering

CHEN Yu-xin^{1,2}, LIU Yu-fei^{1,2}, SHANG Zheng-guo^{1,2*}

(1. College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Key Laboratory for Optoelectronic Technology and Systems,

Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

* Corresponding author, E-mail: zhengry@cqu.edu.cn

Abstract: To prepare a well-oriented ScAlN piezoelectric film with a high piezoelectric coefficient, several groups of ScAlN films were prepared by pulse-DC reactive magnetron sputtering. The effects of gas ratio, power, substrate temperature, buffer layer, and dope rate were investigated through a control variate method. X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and piezoelectric coefficient tester were used for characterization. The results show that the film prepared with AlN/Ti/Pt has a lower FWHM in rocking curve (2.38°) compared with the buffer layer of Ti/Pt (2.62°). The principle of scandium doping was briefly discussed. The ScAlN film prepared in this study has a longitude piezoelectric constant d_{33} of -10.5 pC/N, which is 0.9 times higher than that in pure AlN. XRD patterns and SEM images reveal that the improvement in piezoelectric constant is caused by the distortion of the lattice rather than a transition in the crystal structure.

收稿日期: 2020-02-11; 修订日期: 2020-02-18.

基金项目: 重庆市基础科学与前沿技术研究项目 (No. cstc2017jcyjAX0237); 重庆市研究生研究与创新基金资助项目 (No. CYS18036); 国家 863 高技术研究与发展计划先进制造技术领域基金资助项目 (No. 2015AA042603); 国家重点研发计划基金资助项目 (No. 2018YFF010111200)

Key words: pizeoelectric film; ScAlN; magnetron sputter; process parameter

1 引 言

随着 5G 的普及以及物联网技术的发展,越来越多的 MEMS 器件被运用于工业生产和日常生活当中^[1]。其中,声表面波和体声波器件由于具有尺寸小、工作频率高等优点,被广泛运用于能量收集^[2]、无线传感和滤波领域^[3]。压电材料是制备体声波、声表面波器件的基础,在常见的压电材料中,氮化铝(AlN)具有耐高温(1 200 °C)、声速高(11 300 m/s)、导热性好、硬度高及化学性质稳定等优点^[4],是制作无源无线耐高温传感器、5G 高频滤波器的理想材料^[5]。

然而,氮化铝的压电系数较低(约为 5.5 pC/N),导致基于氮化铝的 MEMS 器件往往机电耦合系数较低,直接限制了以氮化铝为压电衬底的滤波器的带宽和传感器的性能。2009 年,akiyama 等人利用溅射法制备了掺钽的氮化铝薄膜(简称氮化铝钽),并发现在 43% 的掺钽浓度下,所制得的氮化铝钽薄膜的压电系数达到了 24.6 pC/N,并且依然具有声速高和耐高温的特性,是替代氮化铝的理想材料^[6]。

与纯氮化铝相比,钽元素的存在使得氮化铝钽薄膜的制备条件更为严苛。磁控溅射法常被用来制备铝、镍、金等金属薄膜,由于与 CMOS 兼容^[1],反应气体可控,溅射粒子能量可控,该方法越来越多地用于制备功能薄膜如掺氮类金刚石薄膜、氮化铝钽压电薄膜等。除了调整工艺参数外,衬底材料的选择也对氮化铝钽薄膜的生长有较大影响^[7]。为了制备出生长质量优良的氮化铝钽薄膜,本文首次提出了一种氮化铝/钽/铂缓冲层结构,其中铂是用于外延生长氮化铝钽的理想材料^[8],钽层做黏附层使用,而由于钽的与氮化铝的晶格失配较小仅为-5.2%,氮化铝种子层的存在可以改善底电极的生长质量,从而进一步提高氮化铝钽的生长质量^[9]。

为了制备出结晶质量优良的氮化铝钽薄膜,本文进行了系列实验,结合 X 射线衍射图谱探究了溅射功率、氩氮流量比及衬底温度、缓冲层组成等因素对薄膜质量的影响,并制备了氮化铝钽压

电薄膜,对其压电系数和形貌等参数进行了测试。

2 实 验

本次实验所用溅射设备为 FHR-MS100x6-L 磁控溅射系统,靶基距为 80 mm,极限真空为 1.0×10^{-5} Pa,衬底温控精度为 ± 1 °C,靶材采用 6 吋铝钽合金靶,纯度为 99.9%,其中钽含量为 10%,脉冲直流电源的最大功率为 1 500 W,氩气纯度为 99.999%,氮气纯度为 99.99%。衬底采用的是 N(001)型 10.16 cm(4 inch)硅片,为了补偿硅片和氮化铝的温度系数,硅片表面利用热氧化法预先生长了一层约 300 nm 厚的热氧化层。

制备氮化铝钽的步骤如下:利用氩气对硅衬底表面进行反溅射,清洁衬底表面;利用氩离子烧靶以清洁靶材表面;生长氮化铝种子层;生长钽/铂缓冲层;预溅射氮化铝钽,调整腔室气体氛围;脉冲直流磁控溅射生长氮化铝钽。

为了探究溅射功率、氩氮流量比以及衬底温度对氮化铝钽结晶质量的影响,本文设计了 3 组对照试验。在第一组中,溅射功率和温度分别固定在 500 W 和室温,仅改变气体流量比。在第二组和第三组中,其他条件固定,分别改变了功率和衬底温度,三组实验的溅射条件见表 1,溅射氮化铝钽的本底真空均小于 5.0×10^{-5} Pa。同时,为了验证氮化铝种子层的功效,实验还设置了无氮化铝种子层的对照组。利用 X 射线衍射仪(Rigaku 2500PC,扫描速度为 1 (°)/min, 40 kV 150 mA,铜靶)对制备的氮化铝钽薄膜结晶质量分别进行了 2θ 扫描, θ 扫描是指将探测器固定在 2θ 处而转动样品台以改变入射角 θ ,对于本文所研究 c 轴择优的薄膜来说,该方法可以测得薄膜择优取向的分散度^[10]。以氮化铝(002)峰的摇摆曲线半高宽(Full Width Half Maximum, FWHM)和峰值强度为判别标准选择最佳溅射参数。最后,对结晶质量最佳的薄膜进行了图形化处理以测试纵向压电系数 d_{33} ,并通过扫描电子显微镜(Nova NanoSEM,加速电压 20 kV,放大倍数 200 K)观察了压电晶体的截面形貌^[11]。

表 1 氮化铝钪溅射工艺参数

Tab. 1 Parameters for ScAlN sputtering process

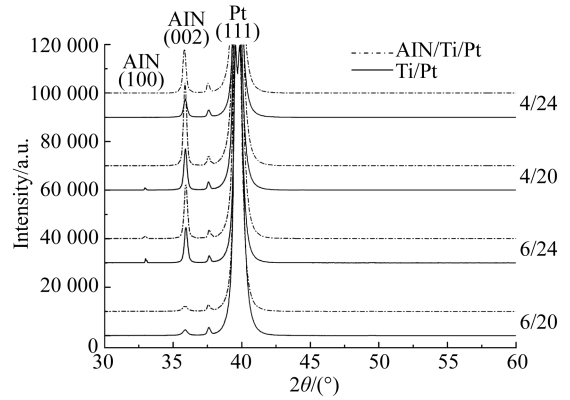
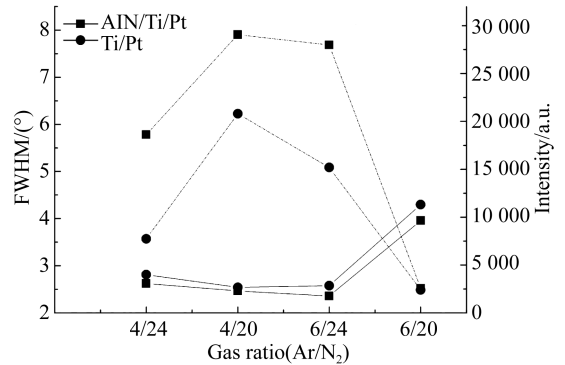
实验组	Gas ratio (Ar/N ₂)	Power (100 W)	Temperature (100 °C)
1	6/20,4/20,6/24,4/24	3	RT
2	6/24	3/5/7	RT
3	6/24	5	RT/2/3/4

3 结果与讨论

在氮化铝晶体中,铝原子形成的是 sp^3 杂化,而铝原子最外层存在 3 个电子,形成 3 条普通共价键和一条配位键。配位键的键长大于杂化键,导致沿配位键(002)方向正负电荷中心不重合,使得氮化铝可以自发极化产生压电性^[12]。低掺杂浓度下的氮化铝钪与氮化铝结构相似,均为六方晶胞,因此本文用 X 射线衍射图谱来判别压电薄膜的生长质量,生长良好的晶体在氮化铝(002)峰处应具有较低的 FWHM 和较高的峰值强度。

3.1 气体流量比对结晶质量的影响

实验通过反应磁控溅射法制备氮化铝钪压电薄膜。在溅射时,工艺腔室中通入工作气体氩气和反应气体氮气,在电场的作用下,电离后的气体离子被加速并轰击靶材,得到动能的铝、钪粒子会逸出靶材表面并沉积到衬底上,同时在这一过程中金属粒子与活化的氮气反应,在衬底表面发生固相反应形成氮化铝钪。为了确定适当的气体流量比,在第一组实验中,功率和衬底温度分别为 500 W 和室温,而气体流量比(氩气/氮气)从 4/24 逐步调整到 6/20。图 1 展示了氮化铝(002)峰的摇摆曲线 FWHM 和峰值强度随气体比例的变化,由图可以看出,随着氩氮比的提高,氮化铝钪的结晶质量先提高后降低。这是因为在较低氩氮比下,工作气体氩气不足,过量氮气充当工作气体轰击靶材,与靶材反应在表面生成氮化物引起靶中毒,改变靶面材料性质,从而降低结晶质量;而当氩氮比提高时,反应气体不足,金属粒子在衬底表面发生固相反应时无法获得充足的活性氮气,氮化不充分,导致薄膜结晶质量急剧下降^[12]。经过参数优化,最终选择的氩氮比为 6/24。

(a) 2θ 

(b) 摇摆曲线

(b) Rocking curves

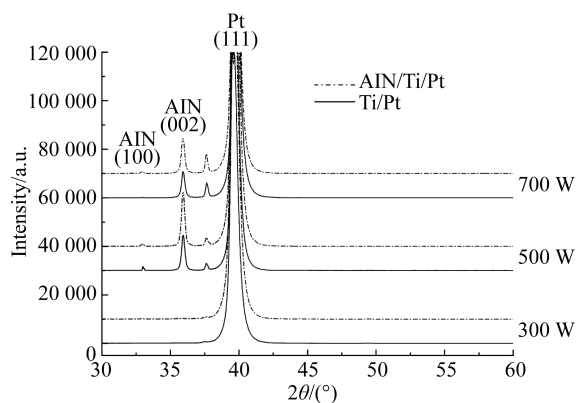
图 1 不同气体流量下制备薄膜的扫描结果

Fig. 1 Scanning results of films prepared with different gas ratios

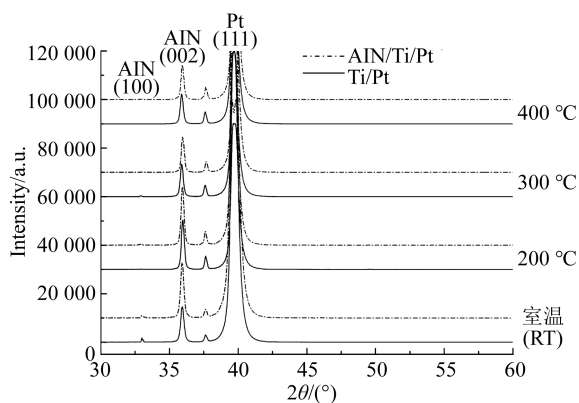
3.2 溅射功率对结晶质量的影响

由气体分子碰撞传递给金属粒子的动能分为两部分,一部分消耗于从靶材到衬底的沉积过程,另一部分则供给粒子的自发移动。沉积到衬底后,粒子会优先沿着较低能量的晶面排布,即优先沿着表面能较低的(002)面生长,通过调整溅射功率可以很好地控制溅射粒子的能量,从而实现薄膜生长质量的调控。

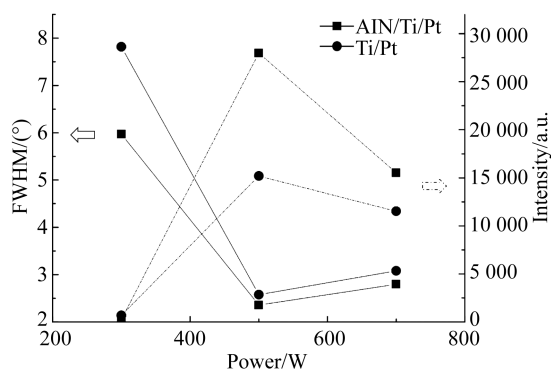
在第二组实验中,气体流量比和衬底温度分别固定在了 6/24 和室温,溅射功率从 300 W 逐步提高到 700 W。图 2 展示了氮化铝(002)峰的摇摆曲线 FWHM 和峰值强度随溅射功率的变化,由图可以看出,随着功率的提高,薄膜结晶质量先提高后降低。当功率较低时,金属粒子通过碰撞获得的能量较低,沉积到衬底时难以自发移动,因此排布较不规律。当功率满足粒子自发移动要求时,(002)晶面择优生长;而当功率过大时,薄膜沉积速率上升,粒子尚未充分移动就被新沉积的粒子覆盖,同样导致结晶质量变差。



(a) 2θ

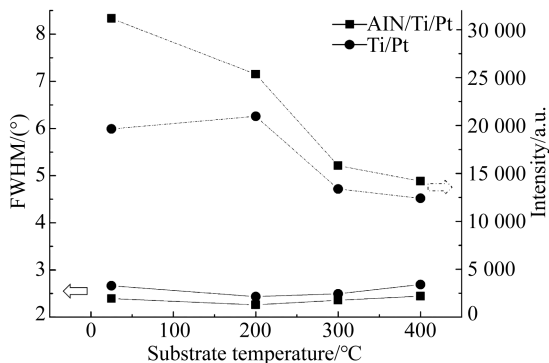


(a) 2θ



(b) 摇摆曲线

(b) Rocking curves



(b) 摇摆曲线

(b) Rocking curves

图 2 不同功率下制备薄膜的扫描结果

Fig. 2 Scanning results of films prepared with different powers

图 3 不同温度下制备薄膜的扫描结果

Fig. 3 Scanning results of films prepared with different substrate temperatures

3.3 衬底温度对结晶质量的影响

加热衬底可以给衬底上的粒子提供部分动能, 促进薄膜的择优生长。在第四组实验中, 气体流量比和功率被固定在 6/24 和 500 W。实验结果如图 3 所示, 薄膜的结晶质量随着衬底温度的提高略微下降, 这可能是由于实验所使用溅射功率较高, 原子已经具有足够的动能来重新沿晶面排布, 而过高的温度会导致制备的薄膜与衬底之间产生热应力从而使结晶质量变差。

3.4 氮化铝缓冲层对薄膜生长的影响

在氮化铝的溅射实验中发现, 氮化铝压电薄膜的生长质量与底电极密切相关, 通过引入与底电极晶格失配较小的氮化铝缓冲层, 在缓冲层上外延生长底电极, 可以提高底电极生长质量, 借此进一步提高氮化铝压电薄膜层的生长质量(见图 4)^[9,12]。

由图 1~图 3 的 X 射线衍射图谱可以看出, 在本次实验过程中的所有参数条件下, 实验组的薄膜生长质量几乎都优于对照组, 且最优薄膜也是在实验组的缓冲层结构下所制备完成的, 说明氮化铝种子层的引入的确可以改善薄膜生长质量。图 5 显示了最优参数下制备的氮化铝钽薄膜的 2θ 扫描结果, 虚线为实验组(氮化铝/钛/铂缓冲层上生长的氮化铝钽薄膜), 实线为对照组(钛/铂缓冲层上生长的氮化铝钽薄膜)。由图 5 的 θ 扫描曲线可以看出, 氮化铝种子层的存在改善了氮化铝钽压电薄膜的生长质量, 实验组所制备薄膜的衍射图谱中氮化铝(002)峰明显较优, 在未扣除仪器本征 FWHM 的情况下, FWHM 达到 2.38° , 而对照组则为 2.62° 。由于薄膜的结晶质量和 FWHM 直接相关^[12], 该结果证明实验组薄膜的结晶质量优于对照组。同时, 加入氮化铝层后可以明显观察到钛的衍射峰, 证明这一现象的机理可能是氮化铝缓冲层的引入改善了底电极的

结晶质量,从而进一步提高了薄膜的结晶质量^[9]。该现象在氮化铝的制备中曾有出现,本文结果证明该机理在氮化铝钪的制备中同样有效。另外,在 XRD 扫描范围内未见明显氮化铝(100)峰出现^[13],证明实验所制备的氮化铝钪薄膜具有明显的 *c* 轴择优取向^[8]。

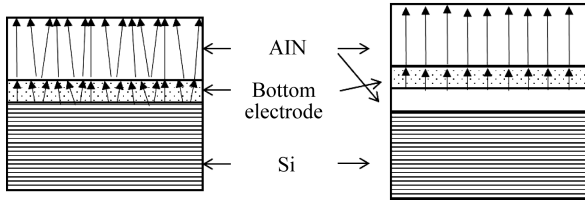


图 4 缓冲层提高薄膜结晶质量的机理示意图

Fig. 4 Schematic illustrations showing effect of buffer layer on improvement of crystallization

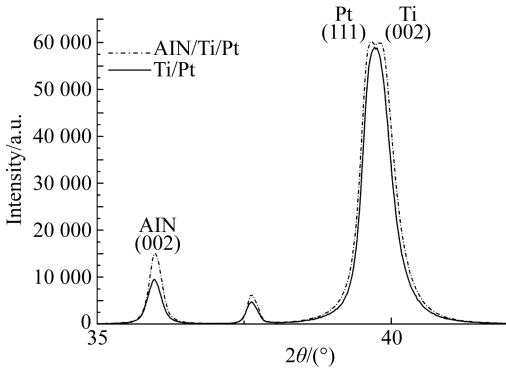


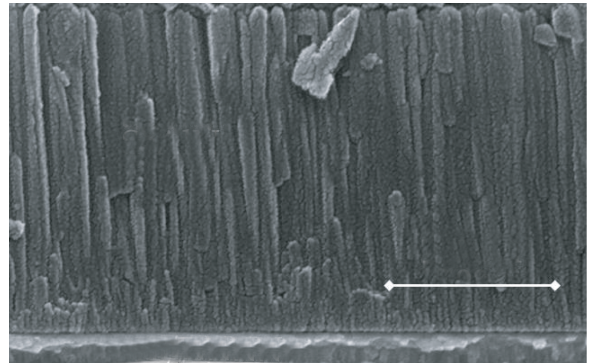
图 5 不同衬底上制备薄膜的 2θ 扫描图

Fig. 5 2θ scanning image of films sputtered on different substrates

3.5 钪掺杂对薄膜生长的影响

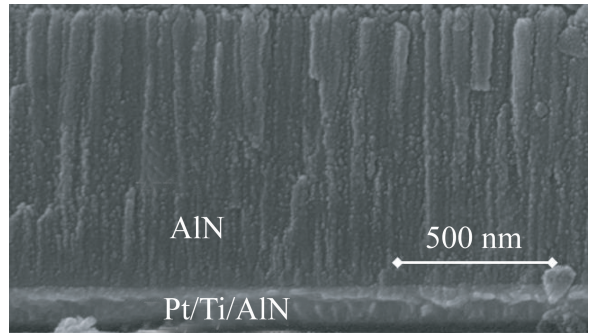
由图 3 可知,在本次制备的氮化铝钪薄膜中未发现氮化钪的特征峰,这是因为薄膜中含钪较少,未能大面积形成闪锌矿结构的氮化钪晶粒^[6],仅有少量钪原子取代铝原子存在于氮化铝晶体中。同时,XRD 扫描图显示氮化铝钪(002)和(100)的特征峰相对于氮化铝分别偏移了 0.1° 和 0.3° ,但铂(111)的特征峰无明显偏移,表示其 *c/a* 轴之比发生了改变,这一现象也证明了低浓度下的氮化铝钪压电系数提高的原因是钪的掺杂引起了晶格畸变,而非改变了晶体结构,该假设也通过 SEM 图像得到了验证。图 6 为氮化铝和氮化铝钪样品的截面 SEM 图,样品通过砂轮制样,并且经过喷金处理以增强导电性。SEM 图显示氮化铝钪晶体呈柱状纤锌矿结构,未出现其他结构,与

文献^[13]中高浓度下氮化铝钪出现的氮化钪闪锌矿结构相比,可以认为实验所制备的氮化铝钪均为六方纤锌矿结构,与纯氮化铝结构相似。利用准静态 d_{33} 测试仪对制备的薄膜进行了压电系数测试。测试结果显示,优化参数和种子层后制作的氮化铝钪压电薄膜压电系数高达 -10.5 pC/N ,相比于纯氮化铝压电薄膜,该数值提高了 1.9 倍。



(a)氮化铝

(a) AlN



(b)氮化铝钪

(b) ScAlN

图 6 薄膜截面的 SEM 图片

Fig. 6 SEM images of film cross-section

4 结 论

本文采用氮化铝/钛/铂的缓冲层结构,通过逐个优化工艺参数,研究了工艺参数和种子层对氮化铝钪压电薄膜生长的影响,并在氩氮比为 6/24、功率为 500 W、衬底无加热的条件下制备出了生长质量良好的氮化铝钪薄膜,并利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和准静态 d_{33} 测试仪对制备的薄膜进行了测试和表征。结果表明,引入氮化铝缓冲层通过提高底电极结晶质量改善了氮化铝钪的生长质量,加入种子层后,氮化铝钪晶体摇摆曲线的 FWHM 从 2.62 提高到了 2.38,压电系

数 d_{33} 达到了一 10.5 pC/N , 比纯氮化铝薄膜提高了 1.9 倍; 并且截面图像显示, 在该掺钪浓度下氮化铝薄膜依然是良好的六方纤锌矿结构, 未出现

闪锌矿晶胞。本文为以氮化铝钪为代表的功能性薄膜材料的反应溅射工艺参数优化提供了理论分析和详细的实验过程参考。

参考文献:

- [1] 王蔚, 田丽, 刘晓为, 等. 硅基 PZT 压电功能结构 [J]. 光学精密工程, 2009, 17(3): 583-588.
WANG W, TIAN L, LIU X W, *et al.*. PZT piezoelectric function structure on silicon substrate [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2019, 17(3): 583-588. (in Chinese)
- [2] 尚正国, 李东玲, 温志渝, 等. 硅基氮化铝薄膜风致振动 MEMS 能量采集单元 [J]. 光学精密工程, 2013, 21(12): 3058-3065.
SHANG ZH G, LI D L, WEN ZH Y, *et al.*. Flow-induced-vibration MEMS energy harvesting unit based on AlN film in silicon [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(12): 3058-3065. (in Chinese)
- [3] 李传宇, 孔慧, 唐玉国, 等. 超薄硅衬底氮化铝 Lamb 波压电谐振器 [J]. 光学精密工程, 2018, 26(2): 371-379.
LI CH Y, KONG H, TANG Y G, *et al.*. Aluminum nitride Lamb wave piezoelectric resonators based on ultrathin silicon substrates [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(2): 371-379. (in Chinese)
- [4] 潘峰. 声表面波材料与器件 [M]. 北京: 科学出版社, 2018.
PAN F. *Surface Acoustic Wave Materials and Devices* [M]. Beijing: Science Press, 2018. (in Chinese)
- [5] 陈聪. 氮化铝薄膜体声波谐振器 (FBAR) 的电场与红外频率调制特性研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
CHEN C. *Research on Electric Field and Infrared Frequency Tuning Characteristics of Aluminum Nitride Based film Bulk Acoustic Resonator* [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018. (in Chinese)
- [6] AKIYAMA M, KAMOHARA T, KANO K, *et al.*. Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(5): 593-596.

- [7] DUBOIS M A, MURALI P. Stress and piezoelectric properties of aluminum nitride thin films deposited onto metal electrodes by pulsed direct current reactive sputtering [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 89(11): 6389.
- [8] FICHTNER S, WOLFF N, KRISHNAMURTHY G, *et al.*. Identifying and overcoming the interface originating c-axis instability in highly Sc enhanced AlN for piezoelectric micro-electromechanical systems [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 122(3): 1051-276.
- [9] KAMOHARA T, AKIYAMA M, UENO N, *et al.*. Growth of highly c-axis-oriented aluminum nitride thin films on molybdenum electrodes using aluminum nitride interlayers [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(3-4): 383-388.
- [10] 曾雄. ZnO 薄膜制备及声传感器结构仿真 [D]. 成都: 电子科技大学, 2007.
ZENG X. *ZnO Thin film Preparation and Acoustic Sensor Structure Simulation* [D]. Chengdu: University of Electronic Science and technology, 2014. (in Chinese)
- [11] 周剑, 何兴理, 金浩, 等. 基于 ZnO 压电薄膜的柔性声表面波器件 [J]. 光学精密工程, 2014, 22(2): 346-350.
ZHOU J, HE X L, JIN H, *et al.*. Flexible ZnO thin film SAW device on polyimide substrate [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(2): 346-350. (in Chinese)
- [12] CHUNLONG F, XIANGLI L, BENPENG Z, *et al.*. AlN piezoelectric thin films for energy harvesting and acoustic devices [J]. *Nano Energy*, 2018: S2211285518304579.
- [13] 杨健苍. Sc 掺杂 AlN 薄膜的制备与性能研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2014.
YANG J C. *Research on Preparation and Properties of Scandium-doped Aluminum Nitride Thin Film* [D]. Chengdu: University of Electronic Science and technology, 2014. (in Chinese)

作者简介:



陈宇昕 (1995—), 男, 河北邯郸人, 硕士, 2017 年于重庆大学获得学士学位, 主要从事硅基氮化铝、氮化铝钪及其他 MEMS 工艺方面的研究。E-mail: 20133013@cqu.edu.cn

通讯作者:



尚正国 (1981—), 男, 河南洛阳人, 高级工程师, 重庆大学 MEMS 工艺平台技术骨干人员, 2014 年于重庆大学获得博士学位, 主要从事硅基 AlN 薄膜制备及其声波器件工艺等方面的研究。E-mail: zhengry@cqu.edu.cn