

磁控溅射沉积氧化铝薄膜的迟滞效应^{*}

徐化冰¹, 徐香坤²

(1. 渤海船舶职业学院 动力工程系, 辽宁 葫芦岛 125000; 2. 沈阳理工大学 应用技术学院, 辽宁 抚顺 113122)

摘 要: 利用光发射谱(OES)技术,对反应磁控溅射过程的氧化铝薄膜的迟滞效应进行了研究。对等离子体中的铝(396 nm)谱线和氧化铝(484 nm)谱线随氧气流量的变化进行了实时测量,获得了其迟滞曲线。在迟滞曲线的不同位置分别进行了氧化铝薄膜的沉积试验。采用 X 射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)和紫外可见吸收光谱仪(UV-VIS)对薄膜的晶体结构、成分和透光性进行了分析。结果表明:由于磁控靶表面的氧化铝沉积影响了铝靶材的溅射,导致 Al(396 nm)谱线的强度对氧化铝薄膜的晶体结构、原子比以及样品的透光性有明显的影响。同时,由迟滞曲线可知在氧气流量为 1.5~2.0 mL/min 的过渡区内存在着一个最优沉积带。在这个沉积带获得的样品,其成分具有最佳的化学原子量配比,为 0.689。这说明沉积出了高质量的氧化铝薄膜。

关键词: 物理气相沉积; 迟滞曲线; 晶体结构; 透光性

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)01-0040-05

Hysteretic Process of Aluminium Oxide Films Deposited by Reactive Sputtering Method

XU Hua-bing¹, XU Xiang-kun²

(1. Department of Dynamic Engineering, Bohai Shipbuilding Vocational College, Huludao 125000, Liaoning;
2. School of Application Technology, Shenyang Ligong University, Fushun 113122, Liaoning)

Abstract: The hysteretic behaviour of aluminium oxide films in reactive sputtering was investigated by plasma optical emission spectroscopy technology. The evolutions of aluminium(396 nm) and aluminium oxide(484 nm) emission lines as functions of oxygen flow rates were measured. The crystal structure, atomic ratio and light transmission of aluminium oxide films were analyzed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometer (EDS) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS). The results show that because the aluminium oxide deposited on the magnetron target impacts the alumina sputtering, the Al (396 nm) line intensity affects the crystal structure, atomic ratio and light transmission of aluminium oxide films. Meanwhile, the hysteresis curves show that an optimum deposition zone exists in the transition region where the oxygen flow rates is 1.5~2.0 mL/min. The sample obtains in this deposition zone' and its composition has the best chemical atomic weight ratio of 0.689. This indicates that the deposited aluminium oxide films have excellent qualities.

Key words: physical vapor deposition; hysteretic curve; crystal structure; transmittance

0 引 言

掺杂或非掺杂的金属氧化铝薄膜由于具有很高的机械强度、硬度、很强的绝缘能力以及高透光性一直是材料制备领域的研究热点^[1-2]。直

流反应磁控溅射常被用来生长氧化铝薄膜^[1-7]。利用这种方法来沉积高质量氧化铝薄膜的关键是确定及控制最佳沉积工艺。实践中,由于磁控靶中毒和沉积参数的迁移经常导致沉积失败^[4-7]。

收稿日期: 2013-12-17; 修回日期: 2013-01-15; 基金项目: * 沈阳市科技攻关项目(F12028200)

作者简介: 徐化冰(1971—),男(汉),辽宁铁岭人,讲师,硕士;研究方向:真空自动化技术

网络出版日期: 2013-01-21 10:51; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130121.1051.004.html>

引文格式: 徐化冰,徐香坤.磁控溅射沉积氧化铝薄膜的迟滞效应[J].中国表面工程,2013,26(1):40-44.

因此,进一步的深入理解氧化铝薄膜的生长机制对于获得高质量可重复的薄膜产品以及避免沉积操作失败无疑是一项重要的任务^[5],特别是在过程控制和开始晶体增长之前,判断出一个最优的沉积区尤为重要。

文中采用等离子体发射光谱技术来研究反应磁控溅射中迟滞效应对氧化铝薄膜透光性能的影响。在功率和压力不变的条件下,对铝、氧化铝的等离子体发射谱线随氧气的质量流量变化的过程进行了测试分析。针对迟滞曲线的金属区、过渡区和复合区进行了薄膜沉积试验。获得了反应磁控溅射沉积高质量氧化铝薄膜的工艺方法。

1 试验方法

试验装置为直流磁控溅射镀膜机(中科院沈阳科学仪器有限公司),配高纯铝靶(99.99%),直径为60 mm,厚为4 mm;不锈钢真空室为圆筒形,其外径为600 mm,高为450 mm。由分子泵和机械泵组成的真空系统可以获得 6.7×10^{-4} Pa的本底真空度。溅射用的气体为高纯氩气(99.999%),反应气体为氧气(99.999%);气体流量由质量流量控制器(北京七星华创)调节。

氧化铝样品沉积在清洁的玻璃表面上,其尺寸为10 mm×10 mm,靶基距为60 mm。在沉积之前遮蔽样片,让氩气等离子体对靶材预溅射20~30 min以使靶面清洁,直到铝谱线强度稳定不变为止。沉积时间为30 min。

等离子体光发射谱用微型光纤光谱仪(EPP2000,190~1 100 nm,分辨率0.1 nm,Stellarnet)来监测。可以实时测量并跟踪铝靶发射的离子谱线随着压力和氩气流量的变化。在氩气流量为12 mL/min,压力为6 Pa和功率为150 W下,通过先增加氧气流量(0~3.5 mL/min),随后减少氧气流量到0 mL/min获得溅射过程的迟滞曲线。

样品的晶体结构用X射线衍射仪(PW3040/60,射线源Cu,波长1.540 6 nm,飞利浦)来表征。能量散射谱(EDS,SSX-550,Shimadzu)用来测量样品的成分。样品的透光特性用紫外-可见光谱(UV759S)测量。样品的导电性能由LK2005A电化学工作站获得,其信号扫描范围为10.0 V,扫描速度为0.01 mV/S~5 000 V/S,时间分辨率为0.1 ms。

2 结果与讨论

用微型光纤光谱仪来监控沉积过程等离子体发射的谱线,目的是通过谱线强度的变化来获得靶材的溅射效果和反应的程度,最终绘制出迟滞曲线,理解迟滞效应。

在压力为6 Pa,靶功率为150 W以及氩气和氧气流量分别为12 mL/min和1.0 mL/min的条件下,等离子体的反应磁控溅射发射光谱如图1所示^[7]。

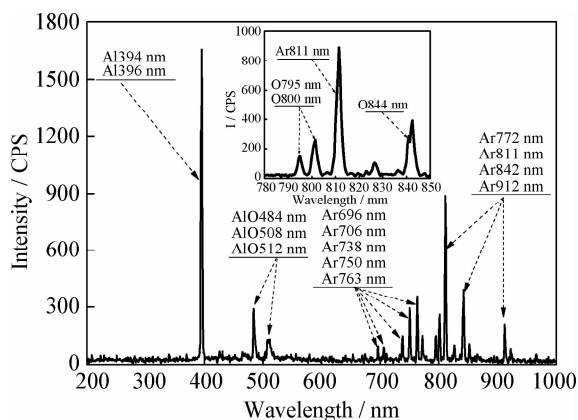


图1 反应磁控溅射发射光谱

Fig. 1 Emission spectra of reactive magnetron sputtering

由图1可知:相对强的铝原子谱线为394 nm和396 nm,这是靶面的金属铝被溅射所产生的。据研究表明:在铝靶直流反应磁控溅射中,铝特定谱线强度是磁控靶溅射产额的单值函数^[5]。另外,在700~950 nm波长范围内,还检测到了较多的氩原子谱线如772 nm、811 nm、842 nm等,这说明靶的溅射能够稳定维持。并且非常重要的氧谱线O(795 nm, 800 nm, 844 nm),尽管强度相对弱些也被清晰的观察到了。这些氧谱线表明反应物种O离子已经出现在等离子体里,预示着类似于氧化铝的成分将出现在基片表面^[4]。另外,图1中也发现了AlO谱线(484 nm, 508 nm, 512 nm),这说明在等离子体中就形成了Al-O分子带成分,它既是氧化铝的晶体薄膜在样片上形成的因素,同时也是在靶面形成氧化铝导致靶中毒的原因^[6]。为了获得更高的溅射产额和沉积速率,研究了压气流量、压力、靶功率对铝线强弱的影响。试验结果发现:铝谱线的最大值在氩气流量为12 mL/min,总压为6 Pa的条件下发生;这也是最大溅射产额或者最大沉积速率

发生的条件。

然而高的溅射产额并不意味着将得到高质量的氧化物薄膜,所以需要进一步的试验来发现最佳的沉积条件。在 6 Pa,溅射功率为 150 W, 12 mL/min 氩气流量以及 0~3.8 mL/min 的氧气流量条件下,铝谱线(396 nm)的变化即迟滞曲线如图 2 所示。

文中选择 150 W 作为溅射功率,既是考虑到试验可以获得较高的溅射产额,同时也是因为在 150 W 具有较宽的过渡区(1.0~2.5 mL/min)。这是因为沉积实际上是在过渡区进行的,较宽的过渡区也意味着溅射过程更加容易控制。

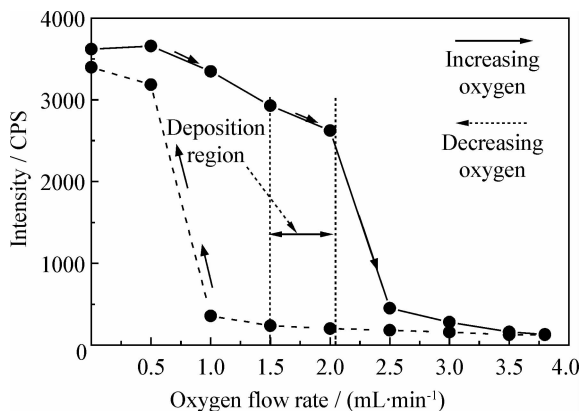


图 2 基于氧气流量的迟滞曲线

Fig. 2 The hysteretic curves as function of oxygen flow rates

由图 2 可知:在功率为 150 W,氧气流量为 0~1.0 mL/min 时,铝谱线(396 nm)保持较高值(金属溅射区);随着氧气流量的进一步增加(图中实线部分),谱线强度迅速下降直到 2.5 mL/min (过渡溅射区);高于 2.5 mL/min 时谱线接近于 0(化合区或中毒区)。很明显,在金属溅射区可以获得最高的溅射产额,这是因为有很多的靶材被溅射出来。而在过渡区谱线强度迅速下降,这是由于靶表面部分的形成了氧化铝薄膜,抑制了靶材的溅射。进一步增加氧气流量则有更多的氧化铝膜在靶表面上形成,使铝的谱线降到最低点。当氧气流量增加到 2.5 mL/min 时,靶表面被氧化铝薄膜覆盖,使靶不能被溅射即中毒。可见溅射在金属区,获得的薄膜为纯金属薄膜;沉积在中毒区则不能获得满意的薄膜。因此,氧化铝薄膜应该在过渡溅射区来获得^[3-4]。另外,无论是金属区还是过渡区,高的溅射功率都将导致高的金属铝谱线强度也即高的溅射产额。

当氧气流量从 3.8 mL/min 逐渐减小时(图中虚线部分),铝谱线的强度演变并没有重合于氧气流量增加的过程(图中实线部分),而是出现了明显的迟滞现象。这也说明沉积操作中氧气的增加过程和减少过程对薄膜的沉积效果必然有影响。因此建议沉积氧化铝薄膜时氧气的流量要从零开始增加,并且应该选择在过渡区沉积。

氧气流量的增加对薄膜成分的影响,可以从 XRD 数据得出。图 3 显示了针对迟滞曲线 3 个区域不同氧气流量(0、0.5、1.0、1.5、2.0 mL/min)获得的 5 个样片的 XRD 扫描结果。结果发现:尽管有较高的背景噪声,但样片的晶体结构仍然有明显的不同。在氧气流量为 0 mL/min 时即金属溅射区,发现了 4 个衍射峰(111)(200)(220)(311),对应衍射角为 38.51°、44.79°、65.28°、78.52°。这说明样品的成分是纯铝晶体结构。然而,当氧气流量从 0.5 mL/min 增加到 2.0 mL/min 时,发生了明显的相变,出现了 Al_2O_3 的峰,均包括(004)(220)(-132)(-117)4 个峰,对应的衍射角分别为 30.25°、35.13°、50.62° 和 60.13°。另外,随着氧气流量的增加,峰的强度也随之增加。

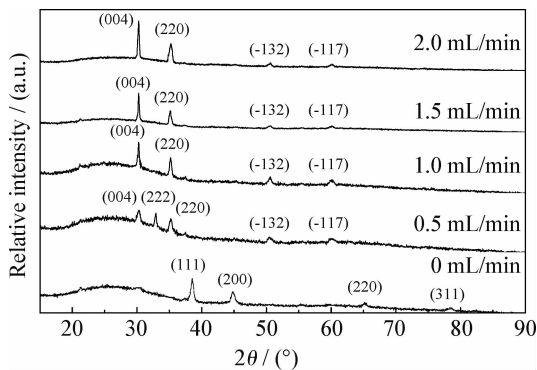


图 3 氧化铝样品在不同氧气流量下的 XRD 图

Fig. 3 XRD spectra and EDS data of Al_2O_3 samples at different oxygen flow rates

通过 EDS(表 1)分析发现:沉积发生在 1.5~2.0 mL/min 之间可以获得最优的氧化铝薄膜晶体结构。在 0.5 mL/min 氧气流量条件下,铝原子和氧原子的原子数分数比为 57.350%:23.512%(即 2.44:1),而质量分数为 71.426%:17.336%,这说明样品中存在着非 Al_2O_3 的物质。然而当氧气流量为 1.5 mL/min 时,铝氧的原子数分数为 0.689,接近于理想的化学计量比 0.66。当流量增加

到 2.0 mL/min 时,原子比下降到 0.606,这说明在 150 W 和 6 Pa 条件下,氧气流量在 1.5~2.0 mL/min 之间是氧化铝薄膜的最佳沉积条件。

表 1 氧化铝样品在不同氧气流量的 EDS 分析
Table 1 EDS data of the Al₂O₃ samples at different oxygen flow rates

Oxygen flow rates/ (mL · min ⁻¹)	a/%		Weight/%		Results
	Al	O	Al	O	
2.0	39.523	65.220	49.881	50.105	Al ₂ O _{3.3}
1.5	40.853	59.147	53.807	46.193	Al ₂ O _{2.9}
1.0	50.478	49.522	63.222	36.778	Al ₂ O _{1.96}
0.5	57.350	23.512	71.426	17.336	Al ₂ O _{0.82}
0	100	0	100	0	Al

样片晶体结构的变化通过 UV-VIS 谱对样品的透光性的分析进一步得到了证实(如图 4 和图 5)。图 4 为对应于不同氧气流量下获得的样

品图。样品的电阻通过测量其 *I-V* 特性曲线后获得。图 5 为样品的透光性能曲线图。

由图 4 可知:氧气流量为 0 mL/min 时,样片的颜色为金属铝色,电阻为 0 mΩ,透光性能(图 5)低于 20%,因为此时的样片成分以金属铝为主。氧气流量为 0.5 mL/min 时,样片颜色为黑色(图 4),这表明样品的杂质很多,其电阻也随之增加为 20 mΩ,透光性能较差(<30%)。氧气流量为 1.0 mL/min 时,薄膜为暗灰色,电阻为 210 mΩ,透光性明显提高(60%),EDS 测试结果发现为 Al₂O_{1.96},这说明薄膜成分仍存在着金属晶体铝的成分。

然而在过渡区,薄膜的透光性明显增加,特别在 1.5~2.0 mL/min 的氧气流量时,样品的颜色开始显现出透明性,电阻高达 800 mΩ,薄膜的透光率也大于 85%,EDS 测试结果也表明薄膜成分接近 Al₂O₃,这说明薄膜成分主要以氧化铝为主,获得的样品是高质量的氧化铝薄膜。

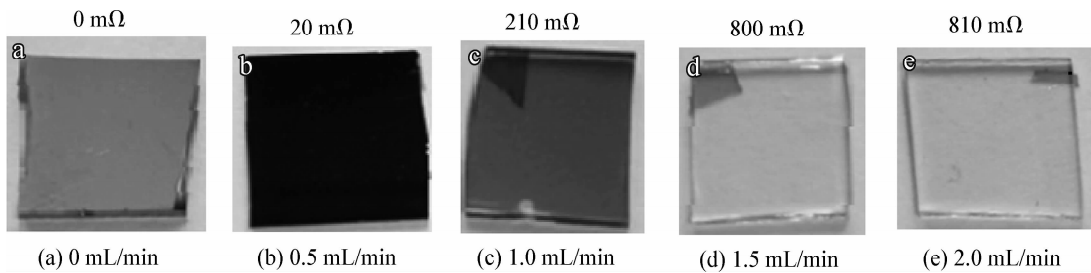


图 4 不同氧气流量的氧化铝样品的透光性和电阻特性
Fig. 4 Transmission and resistance of Al₂O₃ film samples at different oxygen flow rates

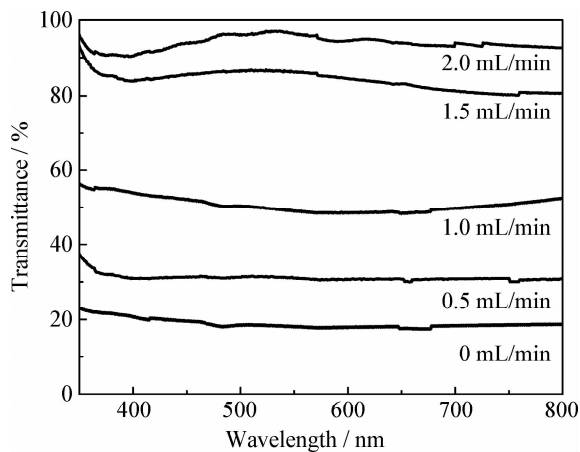


图 5 氧化铝薄膜的透光曲线

Fig. 5 Transmission curves of Al₂O₃ film samples

3 结 论

(1) 文中获得了一个利用反应磁控溅射沉积高质量氧化铝薄膜的方法。铝等离子体发射谱线被用来在线监控高质量氧化铝薄膜的沉积。通过测量反应磁控溅射的迟滞曲线,找到了反应溅射的过渡溅射区,发现了氧化铝薄膜的最佳沉积参数。

(2) 通过 XRD 从样片的晶体结构角度证实了过渡溅射区可以保证得到满意的氧化铝薄膜。

(3) UV-VIS 和 *I-V* 特性曲线的数据分析结果都证实了氧气流量在 1.5~2.0 mL/min 之间,射频功率为 150 W,真空度为 6 Pa 的条件是沉积氧化铝薄膜的最佳沉积参数,样品具有较高的透光性和阻值。

参考文献

[1] 廖国进, 巴德纯, 闻立时, 等. Al_2O_3 薄膜在发光方面的研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 5: 26-29.

[2] 廖国进, 闻立时, 巴德纯, 等. 中频反应磁控溅射 Al_2O_3 薄膜的光学性质 [J]. 东北大学学报, 2007, 28(5): 687-691.

[3] 赵登涛, 朱炎, 狄国庆. 反应 RF 磁控溅射法制备氧化铝薄膜及其介电损耗 [J]. 真空科学与技术, 2000, 20(4): 300-303.

[4] Kirsten B, Erich L, Michel M, et al. Relation of hardness and oxygen flow of Al_2O_3 coatings deposited by reactive bipolar pulsed magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2006, 494(4): 255-262.

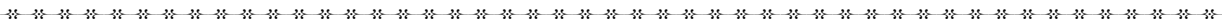
[5] Stauder B, Perry F, Frantzl C. Chemical and structural analy-

sis of aluminum-oxygen coatings obtained by d. c. magnetron reactive sputtering: some features of the process [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 74: 320-325.

[6] Martynas A, Victor B G. Investigation of reactive high power impulse magnetron sputtering processes using various target material - reactive gas combinations [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: 3613-20.

[7] 韩力, 熊予莹. ZnO 和 ZAO 薄膜磁控溅射等离子体发射光谱 [J]. 电子元件与材料, 2009, 28(3): 42-44.

作者地址: 辽宁葫芦岛市龙港区 125000
渤海船舶职业学院动力工程系
Tel: (0429) 3319 519
E-mail: xxkneu2003@163.com



• 本刊理事长单位介绍 •

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心于 2007 年 11 月 16 日经科技部批准依托兰州交通大学和兰州大成科技股份有限公司组建,是我国镀膜行业第一个也是唯一的一个国家工程中心。

中心坚持“自主创造核心技术,引领行业技术进步”的创新理念,提出了“绿色镀膜”、“绿色镀膜新材料”、“绿色镀膜新能源(聚光太阳能)”等新技术理念,以绿色镀膜技术、绿色镀膜新材料、绿色镀膜新能源的自主创新为主要研究方向,以绿色镀膜关键技术创新为核心,不断拓展绿色镀膜工艺技术应用新领域,集中攻关绿色制造、清洁生产关键共性基础技术和系统集成问题,形成一批具有自主知识产权的绿色镀膜工艺技术和成套装备,实现了“出一流人才、创一流技术、造一流装备”的创新目标,形成了“以关键技术创新支撑工程技术研发,以工程技术研发促进成果产业化,以成果产业化收益再支持关键技术创新”的独具特色的技术创新体系。

中心研发了 8 类 20 种型号的产品并全部实现了产业化推广;获得 1 项国家科技进步二等奖、4 项甘肃省科技进步一等奖,其它省部级科技进步一等奖 1 项、二等奖 5 项;申请专利 40 件,其中发明专利 23 件;获得授权专利 29 件,其中发明专利 15 件;获得 11 项软件著作权;获得 5 项国家重点新产品和 14 项软件产品;制定并实施了 8 项国内首部企业技术标准。

中心聚集了一批优秀创新人才,形成了一支专业结构、年龄结构、学历结构合理,多学科交叉,具有可持续创新能力的创新团队,被信息产业部评为“全国信息产业科技创新先进集体”,2009 年被中央四部委联合授予“全国专业技术人才先进集体”荣誉称号。

中心已成为技术先进、特色鲜明的绿色镀膜技术研究开发和技术创新基地、工程技术咨询与信息中心、绿色镀膜装备产业化示范基地、绿色镀膜技术检验与测试基地。

2008 年 7 月,国家工程中心出任《中国表面工程》期刊理事长单位,中心主任范多旺教授荣任本期刊理事会理事长。