

# 等离子增强原子层沉积低温生长 AlN 薄膜\*

冯嘉恒<sup>1)2)</sup> 唐立丹<sup>1)†</sup> 刘邦武<sup>2)</sup> 夏洋<sup>2)</sup> 王冰<sup>1)</sup>

1) (辽宁工业大学, 材料科学与工程, 锦州 121001)

2) (中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029)

(2012 年 12 月 4 日收到; 2013 年 1 月 7 日收到修改稿)

采用等离子增强原子层沉积技术在单晶硅基体上成功制备了 AlN 晶态薄膜, 利用椭圆偏振仪、原子力显微镜、小角掠射 X 射线衍射仪、高分辨透射电子显微镜、X 射线光电子能谱仪对样品的生长速率、表面形貌、晶体结构、薄膜成分进行了表征和分析, 结果表明, 采用等离子增强原子层沉积制备 AlN 晶态薄膜的最低温度为 200 °C, 薄膜表面平整光滑, 具有六方纤锌矿结构与 (100) 择优取向, Al<sub>2p</sub> 与 N<sub>1s</sub> 的特征峰分别为 74.1 eV 与 397.0 eV, 薄膜中 Al 元素与 N 元素以 Al-N 键相结合, 且成分均匀性良好。

**关键词:** 氮化铝, 等离子增强原子层沉积, 低温生长, 晶态薄膜

**PACS:** 73.40.Kp, 81.05.Ea, 81.15.Jj

**DOI:** 10.7498/aps.62.117302

## 1 引言

20 世纪 70 年代以来, 随着微型集成电路与器件的尺寸逐渐小型化, 其次临限传导效应、发热量增加、栅极氧化层漏电流增加等现象日趋严重, 以 SiO<sub>2</sub> 作为栅介质的晶体管尺寸已逼近 Si 体器件的物理极限, 寻找一种替代 SiO<sub>2</sub> 的材料已经成为亟待解决的重要问题<sup>[1]</sup>. III - 氮化物薄膜的出现有效的解决了这一问题, 在 III - 氮化物中 AlN 以其较大的禁带宽度 (6.2 eV), 高的电阻率 ( $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ), 高的抗击穿电压 ( $3.6 \times 10^6 \text{ V/cm}$ ), 良好的高温稳定性使其在互补金属氧化物半导体 (CMOS)、金氧半场效晶体管 (MOSFET)、绝缘衬底上硅 (SOI) 等领域有着极大应用前景<sup>[2,3]</sup>. 此外 AlN 具有介于 GaAs、GaN 与 Si 之间的热膨胀系数与高达 2.85 W/(cm·°C) 的热导系数是生长高质量 GaAs 和 GaN 薄膜的优秀缓冲层材料<sup>[4,5]</sup>. 以上几种器件中 CMOS、MOSFET、SOI 都对沉积温度有着极为严格的要求, 较高的温度会使界面上的部分原子扩散进入界面另一侧, 在界面处引入载流子陷阱, 并在

AlN 薄膜中引入分立陷阱中心, 从而导致器件性能的下降, 同时高温生长也对沉积设备提出了较高的要求, 若将 AlN 薄膜的生长温度降低至 300 °C 以下就可以减少界面处的原子扩散从而大幅度减少界面缺陷<sup>[6]</sup>.

目前的 AlN 薄膜的沉积技术主要有: 磁控溅射、化学气相沉积 (CVD)、金属有机物化学气相沉积技术 (MOCVD) 等, 其中 CVD 是一种常见的 AlN 薄膜生长技术, 其生长温度通常在 1000—1600 °C<sup>[7]</sup>. MOCVD 作为一种成熟的工业化的薄膜沉积技术已经广泛的应用于 AlN 薄膜的沉积, 但其生长温度通常大于 1000 °C<sup>[8]</sup>, 磁控溅射技术虽然可在室温下制备非晶 AlN 薄膜, 但其质量不高需在高温下退火以使其晶体化, 不是一种理想的 AlN 薄膜生长技术.

原子层沉积系统 (ALD) 作为一种新型化学气相沉积技术因为其独有的自限制逐层生长模式而使其具有较低生长温度 (100—600 °C), 良好的薄膜生长质量与保形性, 纳米级的薄膜精度控制而成为一种富有潜力的薄膜生长技术<sup>[9-11]</sup>. 利用热型 ALD 技术可以将 AlN 薄膜的生长温度降低到

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61106060)、中国科学院知识创新工程重大项目 (批准号: Y2YF028001)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2012AA052401)、国家教育部重点项目 (批准号: 212031) 和辽宁省教育厅一般项目 (批准号: L2011098) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: kittytld@yahoo.com.cn

350—600 °C 区间, Reid 等利用热型 ALD 技术分别在 Si 衬底与 HfO<sub>2</sub> 上成功制备了 AlN 薄膜(三甲基铝与 NH<sub>3</sub> 作为前驱体, 温度区间 350—450 °C)<sup>[9]</sup>. 利用等离子体发生器将 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气自由基化可大幅度增加 N 源活性, 从而使反应温度进一步降低, 本文采用等离子增强原子层沉积技术 (PE-ALD) 在 150—300 °C 的低温区生长 AlN 薄膜, 分析了沉积的 AlN 薄膜的组织结构及成分, 并对薄膜的生长机理进行了探讨.

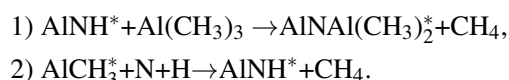
## 2 实验

### 2.1 AlN 薄膜生长

PE-ALD 生长 AlN 薄膜过程, 采用三甲基铝 (TMA) 作为 Al 源、等离子体化的 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气作为 N 源, 每个循环由两个自限制型的半反应组成, 其原理如图 1 所示, 在高真空腔室中加热基片, 并以脉冲的模式交替向腔室内通入 TMA 与等离子体化的 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气, 在脉冲间隙利用载气将未反应的源与配位体带离反应腔室, TMA 与 N、H 自由基吸附于基片上反应生成 AlN, 由于反应的自限制

性, 每个循环只形成单原子层的 AlN 薄膜, 相对于使用 TMA 与 NH<sub>3</sub> 作为源的热型 ALD 技术而言, N、H 自由基拥有比 NH<sub>3</sub> 更高的活性, 故其可在低于 300 °C 温度下沉积 AlN 薄膜.

PE-ALD 生长 AlN 薄膜的两个半反应:



首先将单面抛光的 n 型单晶硅 (100) 放入体积浓度 0.5% 的 HF 中清洗 10 s 以去除表面 SiO<sub>2</sub> 层, 去离子水清洗 5 min, N<sub>2</sub> 吹干放入等离子增强原子层沉积系统 (型号: PE-ALD 100 A, 生产商: 科民电子) 的真空腔室中. 采用 TMA(99.7%) 与 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>(99.9%) 混合气 (比例为 4:1) 分别作为 Al 源与 N 源 (均保持在室温), 以高纯 N<sub>2</sub>(99.99%) 作为载气, 载气流量设定 55 sccm 以使腔体内的真空度保持在 0.2 Torr (1 Torr = 1.33 × 10<sup>2</sup> Pa), 如图 2 所示每个 ALD 循环依次为 0.25 s 的 TMA 脉冲, 60 s 的吹扫时间, 40 s 的 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合气脉冲 (脉冲开始 5 s 后打开等离子体发生器, 生成 N、H 自由基), 30 s 的吹扫时间, 此为 1 个 ALD 循环周期, 等离子体发生器的功率 120 W, 生长温度区间 150—300 °C.

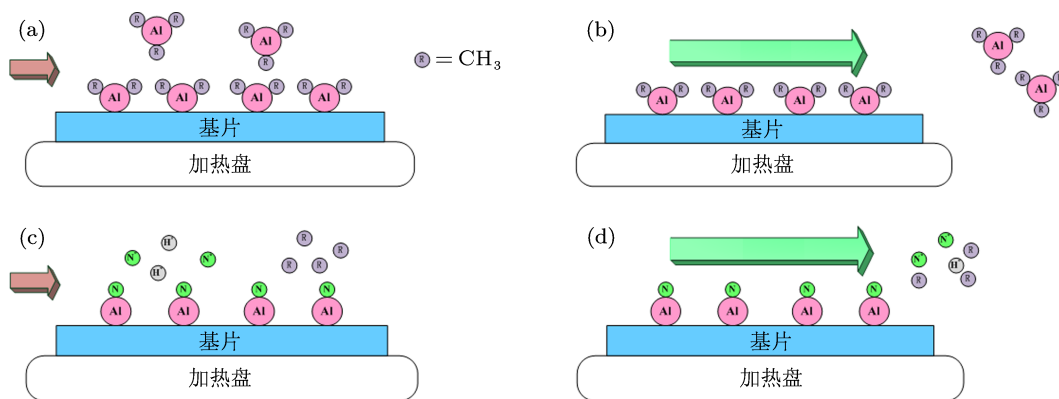


图 1 PE-ALD 沉积 AlN 薄膜原理图 (a)TMA 吸附于基片表面; (b) 载气将未吸附的 TMA 排空; (c) 通入 N、H 自由基与 TMA 反应生成 AlN; (d) 载气将配位体排空

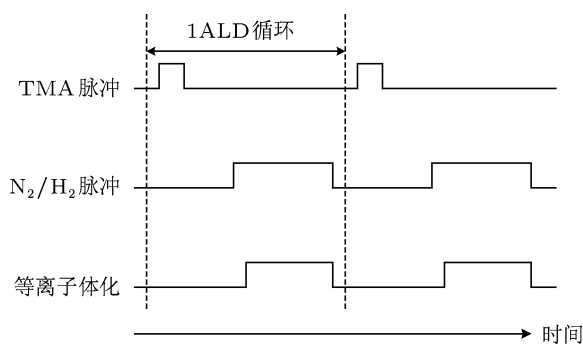


图 2 PE-ALD 工艺过程示意图

### 2.2 样品测试

利用 UVISEL2 椭偏仪对不同温度下生长的 AlN 薄膜厚度进行测量以计算出其相应的生长率. 采用 Veeco Dimension D3100 AFM 原子力显微镜对薄膜的表面形貌进行扫描分析. 采用日本理学公司 Smartlab 型 GIXRD 与 Tecnai G2 F30 型 TEM 对 AlN 薄膜的晶体结构进行表征. 采用 Thermo Scientific 公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪以 Ar 离子束对薄膜表面进行剥蚀 (工作参数 3 kV

2  $\mu\text{A}$  3 mm, 标准  $\text{SiO}_2$  剥蚀速率 2 nm/60 s), 并在时间节点 0 s, 60 s, 180 s, 780 s, 1380 s 进行 XPS 分析以确定其垂直于基片方向的元素成分与相对含量, 结果以  $\text{C}_{1s}$  的 284.8 eV 峰进行校准. 在测试过程中, 除椭偏仪所用样品为 200 cycle, 用于各项检测的样品均为 400 cycle.

### 3 结果与分析

图 3 给出了沉积温度对 AlN 生长速率的影响, 可以看到薄膜生长速率随温度的升高而呈阶梯状增加, 150  $^\circ\text{C}$  时生长速率为 0.0986 nm/cycle, 当温度上升至 230  $^\circ\text{C}$  时为 0.1113 nm/cycle, 生长速率明显提高, 这是因为在 150—230  $^\circ\text{C}$  温度区间内, TMA 与 N、H 自由基在基体表面的吸附效率主要由基体上的 H 键活性决定, 150  $^\circ\text{C}$  时 H 键活性较低, TMA 与 N、H 自由基在薄膜表面吸附效率较低, 造成低温下 AlN 薄膜生长速率较低, 当温度升高, 薄膜表面 H 键活性提高, TMA 与 N、H 自由基在薄膜表面的吸附效率提高, 其生长速率升高. 当温度提高到 230—260  $^\circ\text{C}$  区间, H 键活性提高使生长速率的限制因素由 H 键活性转变为 H 键数量, TMA 与 N、H 自由基在基体表面达到饱和吸附, 宏观体现为在此区间内薄膜生长速率基本恒定为 0.1113 nm/cycle, 此温度区间即为 ALD 特有的自限制生长区间<sup>[12]</sup>. 当温度进一步升高时, 生长速率迅速升高, 在 300  $^\circ\text{C}$  时达到 0.1327 nm/cycle. 这可以归结为在高于 260  $^\circ\text{C}$  时, TMA 开始分解, 生长方式由 ALD 的逐层生长模式变更为 CVD 的岛状沉积模式, 生长速率迅速提高, 薄膜基片边缘薄膜颜色较浅且在基片上具有明暗相间的条纹, AlN 薄膜的均匀性降低. 综上所述, 200—260  $^\circ\text{C}$  为 PE-ALD 制备 AlN 的较理想温度.

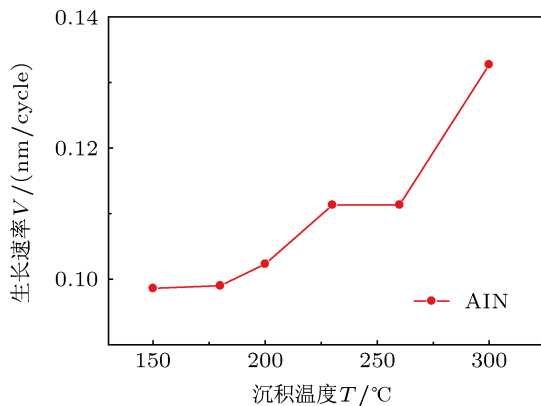


图 3 沉积温度对 AlN 生长速率的影响

如图 4(a) 所示, 在 180  $^\circ\text{C}$  下生长的 AlN 薄膜无衍射峰, 其为非晶薄膜; 如图 4(b) 所示, 当温度提升到 200  $^\circ\text{C}$  时在 30°—40° 区间有衍射峰存在, 查阅 XRD 标准卡片可知  $2\theta$  为 33.224° 的衍射峰对应的 AlN 为六方纤锌矿结构, 并具有 (100) 择优取向. 由此可见: 在 180  $^\circ\text{C}$  时分子热运动时能量较低, 不足以使 Al、N 原子迁移到能量最低的晶面, 从而进行有序排列构成 AlN 晶体; 当温度升高到 200  $^\circ\text{C}$  时 Al、N 原子的能量升高并运动至能量最低点有序排列, 构成 (100) 择优取向的 AlN 薄膜. 图 4(b) 中的衍射峰相对于 AlN 晶体 (100) 面的  $2\theta = 33.224^\circ$  衍射峰有明显的右移. 当入射 X 射线波长与衍射级数  $n$  一定时, 由布拉格方程:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

可知当衍射峰右移时, 晶面间距  $d$  减小, 晶格常数减小.

图 5 所示为在 Si(100) 沉积 AlN 薄膜的 AFM 三维视图, 取样范围  $5.0\mu\text{m} \times 5.0\mu\text{m}$ , 扫描方式为非接触式. 180  $^\circ\text{C}$  时生长的 AlN 薄膜的均方根表面粗糙度 (RMS) 为 1.52 nm,  $z$  轴方向最大突起为 5.3 nm; 200  $^\circ\text{C}$  时生长的 AlN 薄膜的均方根表面粗糙度 (RMS) 为 1.69 nm,  $z$  轴方向最大突起为 5.7 nm. RMS 随着温度的升高而增加, 通过与 XRD 数据的综合分析可知: 在 180  $^\circ\text{C}$  时 AlN 薄膜为非晶态, 不具有择优取向, 薄膜均匀的覆盖在 Si 表面, RMS 较小; 当温度升高到 200  $^\circ\text{C}$  时, AlN 薄膜由非晶态转变为晶态, 晶粒的生成与择优取向等因素的综合影响使其 RMS 升高. 通过对裸硅的 AFM 数据 (RMS=1.52 nm) 进行对比分析发现: 相对于裸硅, 使用 PE-ALD 沉积 AlN 薄膜后, 其 RMS 值无较大增长, 表面形貌无改变, 证明使用 PE-ALD 方式低温生长 AlN 薄膜具有良好的保形性, 可以得到光滑平整的表面, 这是 ALD 特有的自限制型逐层生长模式所导致的.

利用 TEM 对薄膜结构进行深入分析, 结果如图 6 所示, 其晶面间距  $d = 0.265$  nm, 晶体结构为六方纤锌矿, 对应晶面为 (100), 从而对 XRD 所得出的结论进行了印证与补充. 晶粒尺寸小于 10 nm, AlN 临近 AlN/Si 界面处存在 3—4 nm 的非晶 AlN 层 (红色箭头所示), 这是由于 AlN 与 Si 存在晶格失配与热失配. 本试验中薄膜生长的温度较低 (200  $^\circ\text{C}$ ), 在薄膜生长初期, 由分子热运动提供的能量不足以克服晶格失配与热失配所带来的内应力, 原子不能移动到能量最低的位置, 其无序排列形成非晶层,

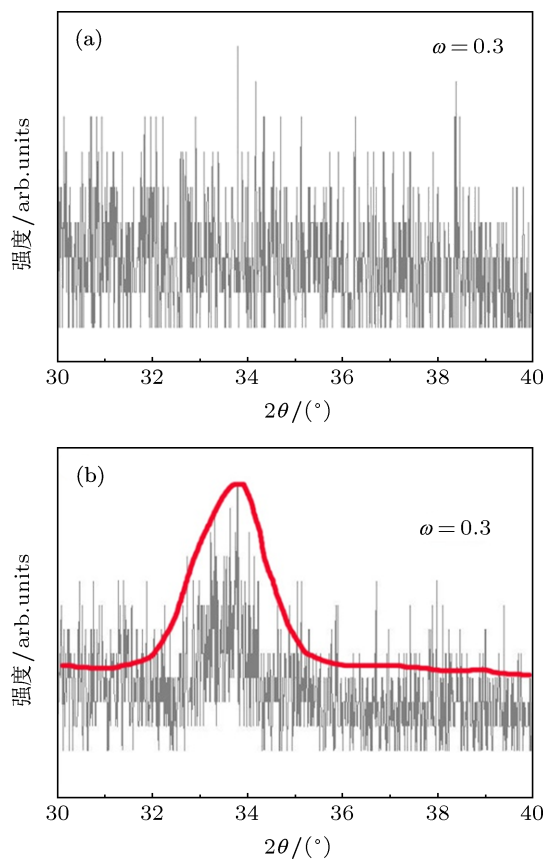


图4 180 °C 与 200 °C 下生长的 AlN 薄膜的 XRD 图谱 (a)180 °C; (b)200 °C

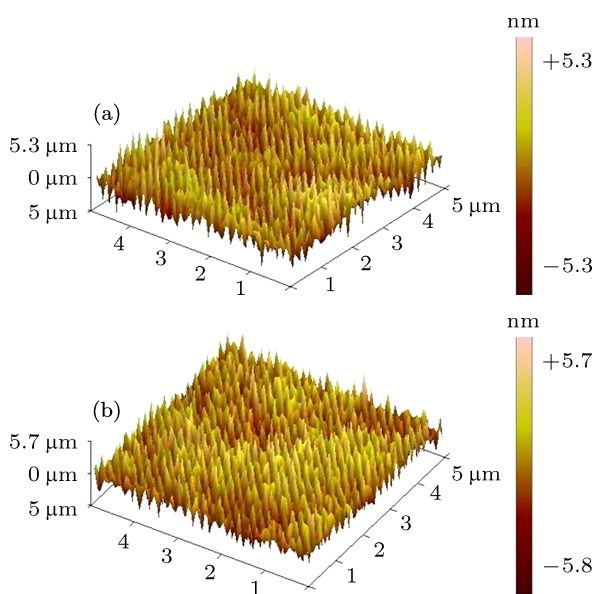


图5 180 °C 与 200 °C 时生长的 AlN 薄膜的 AFM 三维视图 (a)180 °C; (b)200 °C

一段时间后生长方式由异质外延转变为同质外延, 晶格失配与热失配造成的内应力减小, 原子克服内应力移动到能量最低位置从而以有序的形式进行生长, AlN 薄膜由非晶态转变为晶态<sup>[13,14]</sup>. 在 TEM

像中的 AlN/Si 界面处存在 SiO<sub>x</sub> 层, 厚度在 1—2 nm 之间, 小于文献中记载的 5—10 nm<sup>[15]</sup>.

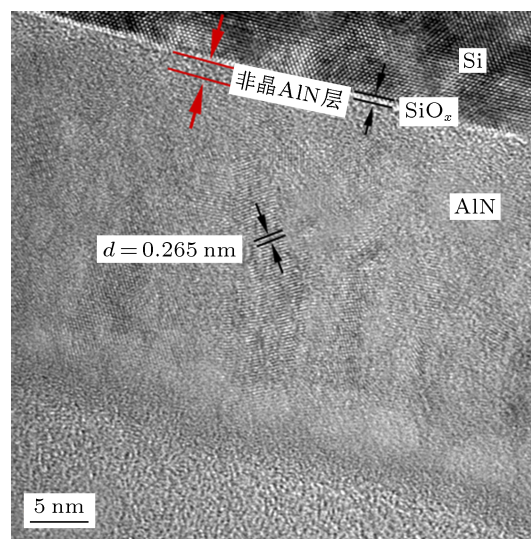


图6 200 °C AlN 薄膜 TEM 图

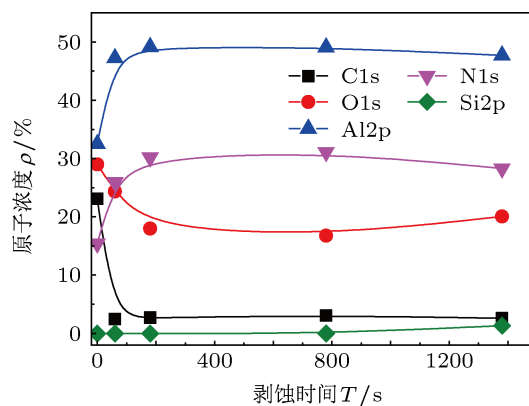


图7 200 °C AlN 薄膜中原子浓度随剥蚀时间的变化曲线

如图 7 所示, AlN 薄膜主要组成元素为 Al, N, C, O. 其结合能 531.81 eV, 397.0 eV, 284.82 eV, 74.1 eV 分别对应 O<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub>, C<sub>1s</sub>, Al<sub>2p</sub> 的特征峰. Ar 离子剥蚀前 AlN 薄膜中 C, O 元素含量都偏高, 原因为样品在大气中暴露了一段时间, 薄膜表面吸附了大气中的 C, O 元素. 剥蚀进行 60 s C 元素含量由 23.1% 迅速降为 2.45%, O 元素由 29% 降为 24.37%, C 元素被 Ar 离子束去除但 O 元素含量下降较慢; Ar 离子剥蚀 180 s 后 C 元素稳定在 2.72%, O 元素进一步下降到 17.99%, 由此可知 AlN 薄膜表面的一部分被空气中的 O 元素氧化为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 厚度约为 3—4 nm, 经过 180 s Ar 离子剥蚀, 表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层被去除. Ar 离子剥蚀 780 s 后 N 元素含量稳定在 31.11%, Al 元素含量稳定在 49.07%, N 和 Al 的原



子浓度比为 0.63/1, C 元素含量为 3.07%, 主要来源为 TMA 中所残留的甲基, O 元素含量为 16.75%, 由于 AlN 薄膜的厚度较小, 表面 O 原子的扩散进入 AlN 薄膜内部; Ar 离子剥蚀进行 1380 s, O 元素含量上升至 20.06% 并出现 Si 元素的特征峰, 说明剥蚀位置接近 AlN/Si 界面, 界面处的 O 原子与衬底的 Si 原子不可避免地扩散进入 AlN 薄膜中, 造成此处的 O, Si 元素含量升高.

图 8(a) 与 (b) 是 Ar 离子剥蚀 780 s 时分别对 Al<sub>2p</sub> 与 N<sub>1s</sub> 衍射峰的拟合结果, 图 8(a) 中, 结合能 73.9 eV 对应的为 Al-N 键, 结合能 74.5 eV 对应的

Al-O 键, 薄膜中 Al-N 键衍射峰强度远高于 Al-O 键衍射峰. 图 8(b) 中结合能 397.1 eV 的衍射峰对应 N-Al 键, 结合能 398.6 eV 的衍射峰对应 N-O-Al 键, 在 N<sub>1s</sub> 衍射图谱中 N-Al 键的峰强远高于 N-O-Al 键的峰强, 说明 N 元素大多以 N-Al 键的形式存在于 AlN 薄膜中. 综合 XRD、TEM 与 XPS 分析结果可知: O 离子替换 N 离子使晶格常数减小 (O 离子半径 < N 离子半径), 同时 TEM 图中未发现非晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 第二相, 由此可判断 O 离子以替位 (替代晶格中 N 的位置) 形式存在于 AlN 晶体中形成 N-O-Al 键.

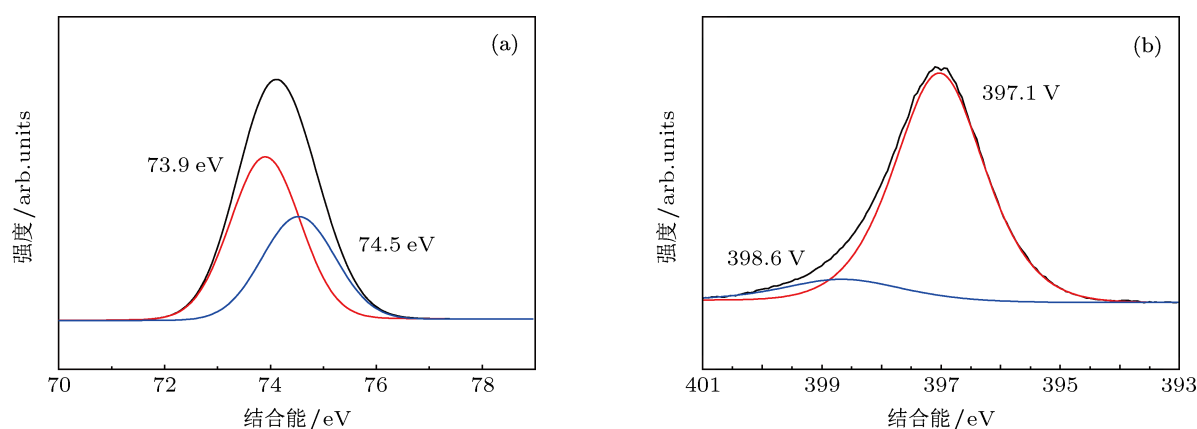


图 8 AlN 薄膜的 Al, N 拟合曲线 (a) Al 峰拟合曲线; (b) N 峰拟合曲线

## 4 结论

采用等离子增强原子层沉积技术在单晶硅基体上成功制备了 AlN(100) 晶态薄膜, 并对样品的生长速率、表面形貌、晶体结构、薄膜成分进行了表征和分析, 结果表明: 通过等离子增强原子层沉积技术可以在 200 °C 的低温下制备出高质量的微晶 AlN 薄; 其非晶 - 微晶转变温度在 180—200 °C

之间; 200 °C 时, AlN 薄膜的表面平整光滑, 其晶体结构为六方纤锌矿并具有 (100) 择优取向, AlN/Si 界面处存在 1—2 nm 的 SiO<sub>x</sub> 层, 薄膜成分均匀性良好, 少量的 O 离子替换 AlN 晶格中的 N 离子, 形成 N-O-Al 键.

感谢微电子所万军博士后、饶志鹏博士及仇洪波硕士和李勇硕士的大力帮助.

- [1] Schulz M 1999 *Nature*. Vol. **399** 729
- [2] Perros A, Bosund M, Sajavaara T, Laitinen M, Sainiemi L, Huhtio T, Lipsanen H 2012 *American Vacuum Society*. Vol. **30** 011504
- [3] Jussila H, Mattila P, Oksanen J, Perros A, Riikonen J, Bosund M, Varpula A, Huhtio T, Lipsanen H, Sopanen M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 071606
- [4] Hwang J, Schaff W J, Green B M, Cha H, Eastman L F 2004 *Solid-State Electronics* **48** 363
- [5] Zhou L, Ni X, Ozgur U, Morkoc H, Devaty R P, Choyke W J, Smith David J 2009 *Journal of Crystal Growth* **311** 1456
- [6] Zhou C H, Zheng Y D, Deng Y Z, Kong Y C, Chen P, Xi D J, Gu S L, Shen B, Zhang R, Jiang R L, Han P, Shi Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3888 (in Chinese) [周春红, 郑有, 邓咏桢, 孔月婵, 陈鹏, 席冬娟, 顾书林, 沈波, 张荣, 江若璿, 韩平, 施毅 2004 物理学报 **53** 3888]
- [7] Claudel A, Blanquet E, Chaussende D, Boichot R, Doisneau B, Berthome G, Crisci A, Mank H, Moisson C, Pique D, Pons M 2011 *Journal of Crystal Growth* **335** 17
- [8] Chen Z, Newman S, Brown D, Chung R, Keller S, Mishra U K, Denbaars S P, Nakamura S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 191906
- [9] Reid K G, Dip A, Sasaki S, Triyoso D, Samavedam S, Gilmer D, Gondran C F H 2009 *Thin Solid Films* **517** 2712
- [10] Marichy C, Bechelany M, Pinna N 2012 *Adv. Mater.* **24** 1017

- [11] George S M 2010 *Chem. Rev.* **110** 111
- [12] Ozgit C, Donmez I, Alevli M, Biyikli N 2012 *Thin Solid Films* **520** 2750
- [13] Gu J H, Zhou Y Q, Zhu M F, Li G H, Ding K, Zhou B Q, Liu F Z, Liu J L, Zhang Q F 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1890 (in Chinese) [谷锦华, 王玉琴, 朱美芳, 李国华, 丁琨, 周炳卿, 刘丰珍, 刘金龙, 张群芳 2005 物理学报 **54** 1890]
- [14] Tian M B 2006 *Thin Film Technologies and Materials* (1st Ed.) (Beijing: Tsinghua University Press) p271 (in Chinese) [田民波 2006 薄膜技术与薄膜材料 (第一版) (北京: 清华大学出版社) 第 271 页]
- [15] Dalmau R, Collazo R, Mita R, Sitar Z 2006 *Journal of Electronic Materials* **36** 414

## Low-temperature growth of AlN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition\*

Feng Jia-Heng<sup>1)2)</sup> Tang Li-Dan<sup>1)†</sup> Liu Bang-Wu<sup>2)</sup> Xia Yang<sup>2)</sup> Wang Bing<sup>1)</sup>

1) (Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

2) (Key Laboratory of Microelectronics Devices and Integrated Technology, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

(Received 4 December 2012; revised manuscript received 7 January 2013)

### Abstract

The crystalline AlN thin film was fabricated on Si(100) substrates by plasma-enhanced atomic layer deposition. Its growth rate was illustrated by spectroscopic ellipsometer. And the surface morphology, crystal structure and composition were characterized by atomic force microscopy, X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Results show that the lowest temperature for deposition of the crystalline AlN thin film is 200 °C, and the film coverage on the substrate surface is continuous and homogeneous. The film prepared with a homogeneous concentration distribution is polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure. High resolution Al<sub>2p</sub> and N<sub>1s</sub> spectra confirm the presence of AlN with peaks located at 74.1 eV and 397.0 eV, respectively.

**Keywords:** AlN, plasma-enhanced atomic layer deposition, low-temperature growth, crystalline film

**PACS:** 73.40.Kp, 81.05.Ea, 81.15.Jj

**DOI:** 10.7498/aps.62.117302

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61106060), the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. Y2YF028001), the National High-tech R&D Program of China (Grant No. 2012AA052401), the Research Foundation of Education Bureau of Liaoning Province, China (Grant No. L2011098), and the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 212031).

† Corresponding author. E-mail: kittytld@yahoo.com.cn