

研究快讯

用微波 ECR 等离子体溅射法在蓝宝石 (0112)晶面上生长 ZnO 薄膜的研究*

汪建华 袁润章

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

邬钦崇 任兆杏

(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

(1998 年 6 月 12 日收到; 1998 年 11 月 27 日收到修改稿)

蓝宝石上外延生长 ZnO 薄膜在表面波和声光器件中有重要的应用. 用微波电子回旋共振(ECR)等离子体溅射法在蓝宝石(0112)晶面上外延生长了 ZnO 薄膜, 膜无色透明, 并且表面光滑, 基片温度为 380℃, 为探索沉积工艺参数对薄膜结构的影响, 用 XRD 对不同基片温度和沉积速率生长的 ZnO 薄膜进行了研究.

PACC: 0484

1 引 言

随着声表面波(SAW)技术的发展, 对更高频的 SAW 器件的需求日益增加, 因而希望有高声速的基片材料, 在蓝宝石基片上溅射沉积 ZnO 薄膜格外引人注目. 如: 当膜厚相当于 SAW 波长时, 则 SAW 速率约为 6000 m/s, 高次模 SAW 传播的速度则高达 7000 m/s 以上^[1]. 这比 LiNO₃ 或石英的 SAW 速度大得多.

众所周知, 用溅射法能在玻璃衬底上生长 *c* 轴取向的 ZnO 薄膜, 这种膜与衬底构成的层状结构可用于较低频段的 SAW 器件. 当用于几百 MHz 以上的高频波段的薄膜 SAW 器件时, 若构成器件的压电 ZnO 薄膜是多晶结构, 则由于传播损耗大, 而降低器件性能. 这时就要使用单晶 ZnO 薄膜^[2]. 用化学气相沉积法生长的薄膜, 沉积温度高, 膜表面粗糙, 用于 SAW 器件时需要抛光. 将薄膜抛光到有确定的 SAW 相速度的一定厚度是很困难的. 有文献报道, 用射频溅射外延生长 ZnO 薄膜, 不用抛光工序即可获得光滑的薄膜. 但这时使用了掺 Li₂CO₃ 氧化锌陶瓷靶, 溅射沉积时, 获得的薄膜晶粒大, 工艺稳定性和重复性差, 制作的薄膜器件传输损耗大, 尤其是当 Li⁺ 离子吸收了空气中的水分时, 在薄膜的表面会产生 LiOH, 并降低器件的稳定性和可靠性^[1, 3-5].

* 国家自然科学基金(批准号: 19175046)资助的课题.

微波 ECR 等离子体有许多优异的特性. 人们已将这种等离子体用于了薄膜的沉积、刻蚀、氧化、掺杂和外延. 利用 ECR 等离子体激发金属有机化合物的气相外延(MOVPE) GaN 单晶膜^[6], 沉积温度只有 300—400℃, 而常规的金属有机化合物气相外延生长 GaN 单晶膜则需要 900—950℃, 离子能量高会使沉积膜变成多晶, 生长基片温度高, 会造成薄膜中可能出现较多的缺陷. ECR 等离子体离子能量较低, 能在较低温度下成膜^[7], 在 200℃ 时沉积的 SiO₂ 膜的性质与热氧化的 SiO₂ 膜的性质相当^[8], 在 400—800℃ 时用 SiH₄ 能使 Si 同质外延生长^[9]. 我们用 ECR 等离子体溅射法在蓝宝石(0112)晶面上制备出表面光滑、平整、致密和透光性好, 晶粒细小, 高度 c 轴取向多晶 ZnO 膜^[10]. 研究了不同基片温度和沉积速率对 ZnO 薄膜结构的影响.

2 外延生长 ZnO 膜的实验过程

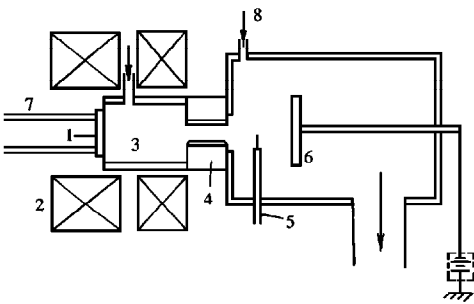


图 1 ECR 溅射装置

1. 石英窗口, 2. 磁场线圈, 3. 共振腔, 4. 靶座, 5. 探针, 6. 基片架, 7. 波导(真空), 8. 气体输入口

薄膜生长装置如图 1 所示, 用提拉法生长的(0112)取向单晶蓝宝石(α -Al₂O₃)经抛光后作为基片, 基片尺寸 18 mm × 12 mm, 沉积温度由紧贴在基片架上的镍铬-镍铝热电偶测定. 将蓝宝石基片放入三氯乙烯溶液中煮沸清洗, 然后依次用丙酮、乙醇和去离子水超声清洗, 用红外灯烘烤后立即放入沉积真空室抽真空至 1.3×10^{-4} Pa. 引入 Ar 气, 开微波源, 产生 ECR 等离子体, 加基片压对基片轰击 5—10 min, 放下基片挡板, 加靶负偏压, 预溅射 10—15 min, 然后移开挡板, 引入氧气, 开始沉积 ZnO 薄膜. 表 1 给出制备外延 ZnO 薄膜的工艺条件, 薄膜沉积速率依赖于微波功率, 薄膜厚度由沉积时间确定.

表 1 外延生长 ZnO 薄膜的溅射条件

基片温度	330—430℃	磁场电流	135 A
靶-基间距	90—130 mm	微波功率	300—500 W
溅射气压	0.1—0.3 Pa	靶压	- 500—- 1000 V

用 Tely-Step-Hobbso 轮廓仪测定膜厚, 用 XRD 测定 ZnO 薄膜的结构.

3 结果和讨论

3.1 外延生长 ZnO 薄膜和衬底取向匹配选择

众所周知, 生长单晶薄膜, 则其膜和衬底之间要有密切关系, 它们需要构成一个可能

生长单晶薄膜的组合系统,这个组合系统的首先条件是晶格匹配.对外延生长单晶 ZnO 膜来说,一般采用的是取向为(0001)和(0112)取向蓝宝石单晶作为衬底材料.在我们的实验中,采用了提拉法生长(0112)晶面的蓝宝石,能够在该衬底上生长出(1120)晶面的 ZnO 薄膜.在(0112)晶面蓝宝石上用溅射法和 PCVD 法外延生长(1120) ZnO 薄膜已有报道^[1,11].

3.2 外延生长 ZnO 薄膜的 X 射线衍射结构分析

图 2(a)给出取向为(0112)蓝宝石基片的 X 射线衍射图.由图可见,出现 2 个衍射峰: $2\theta=25^{\circ}36'$ 为 Al_2O_3 (0112)峰, $2\theta=52^{\circ}32'$ 为 Al_2O_3 (0224)峰,并且衍射峰非常强,这表明衬底为取向(0112)晶面的蓝宝石.

图 2(b)给出了蓝宝石基片上 ZnO 膜混合取向生长的 X 射线衍射图,沉积条件:微波功率 $P_w=500\text{ W}$,衬底温度 $T=407^{\circ}$,Ar/O₂ 流量比 5.5/2.8,靶-基间距 $d=9\text{ cm}$,由图可见,除了衬底峰外,ZnO 膜的衍射峰出现了 7 个,这表明,在该条件下,蓝宝石上生长的 ZnO 膜为混合取向多晶膜.

为能在蓝宝石上生长单一取向(1120)晶面的 ZnO 薄膜,进行了大量实验,不断调整工艺参数,得到了如图 3 所示的 X 射线衍射谱.

沉积条件:气体流量比 O₂/Ar=15/3, $T=380^{\circ}\text{C}$, $P_w=350\text{ W}$.由图可见,除了蓝宝石(0112),(0224)衍射峰,仅出现了 ZnO(1120)的晶面衍射峰,并且(1120)晶面峰也很强.这表明,薄膜的晶格排列相对于基底有择优的生长方向.由此可以确定,在单晶蓝宝石基底上生长 ZnO 薄膜之间的外延关系为(1120)ZnO// (0112) Al_2O_3 ,这种薄膜外观上看是无色、透明的,表面很光滑.

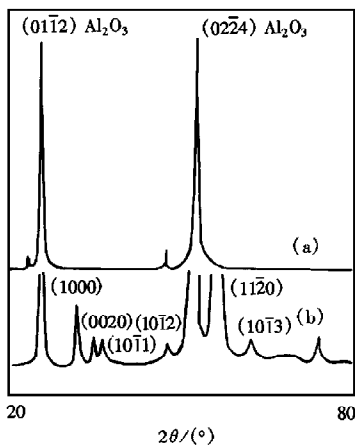


图 2 (a)蓝宝石基片的 X 射线衍射线,(b)在(0112)蓝宝石基片上 ZnO 膜的 X 射线衍射图

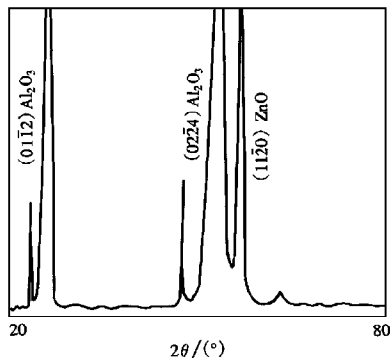


图 3 取向为(0112)蓝宝石基片上处理外延生长的 ZnO 薄膜的典型 XRD 图谱

3.3 外延生长 ZnO 薄膜的工艺参数对膜结构的影响

单晶衬底上外延单晶薄膜,要求衬底与薄膜具有相近的晶格常数.当衬底的取向晶面

确定后,要得到外延单晶膜必须在薄膜的制备过程中严格控制成核和生长条件,如:基片温度、气体压强、沉积速率等,某一环节出现偏差,就容易生长出多晶结构的薄膜。

用 ECR 溅射法外延生长 ZnO 薄膜,控制基片温度和膜的沉积速率尤为重要。

图 4 示出不同基片温度下,蓝宝石(0112)晶面生长的 ZnO 膜的 X 射线衍射谱。沉积条件:气体流量比 $O_2/Ar=15/3$,靶基间距 $d=11\text{ cm}$,由图 4(a)可知,当基片温度很低时,除了蓝宝石(0112)和(0224)峰外,ZnO 膜只出现了(0002)峰,并且强度很弱。当基片温度升高,由图 4(b),ZnO 出现了 4 个峰(1000),(0002),(1120),(1013),其中(0002)峰要强些,(1120)峰最弱。继续升高基片温度,由图 4(c)可知,ZnO 膜出现 5 个峰(1000),(0002),(1011),(1120),(1013),其中(1120)峰较其他峰要强。

与图 4(b)比较,(0002)衍射峰强度减弱,当基片温度达到 407°C 时,由图 4(b)可以看到,在蓝宝石(0112)晶面的基片上,ZnO 膜的(1120)峰以高的衍射强度出现,并且可以与衬底峰(0112)相比拟,而其他衍射峰(1011),(0002),(1000)要弱的多。这个结果表明,基片温度对取向为(0112)蓝宝石上,外延生长 ZnO 薄膜有明显的影响。较高的基片温度有利于薄膜的外延生长。

图 5 给出不同沉积速率时,蓝宝石(0112)晶面上 ZnO 膜的 X 射线衍射图。沉积条件: $T=330^\circ\text{C}$,气体流量比为 $Ar/O_2=3/15$,图 5(a),(b),(c)膜的沉积速率分别是 $R=0.36\text{ }\mu\text{m/h}$, $0.24\text{ }\mu\text{m/h}$, $0.15\text{ }\mu\text{m/h}$ 。

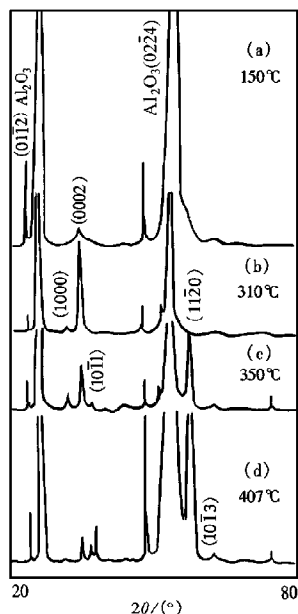


图 4 示出不同基片温度时,蓝宝石(0112)面上外延 ZnO(1120)的 X 射线衍射图

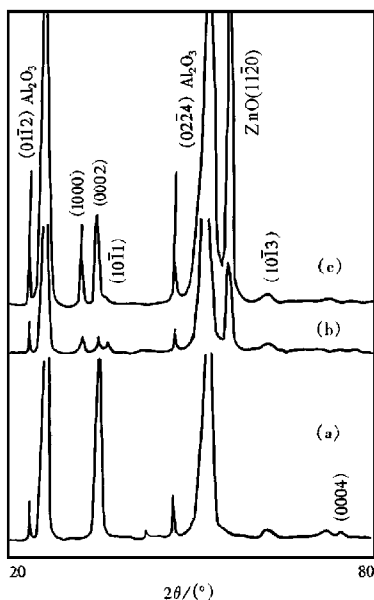


图 5 不同沉积速率时,蓝宝石(0112)面上的 ZnO 的 XRD 衍射图

当 ZnO 膜以较高的沉积速率在蓝宝石(0112)晶面上生长时,由图 5(a)可见,除了蓝宝石衬底峰(0112),(0224)外,ZnO 膜出现了(0002),(1013),(0004),并且(0002)衍射峰

很强,这表明 ZnO 膜是高度 c 轴取向的.若降低膜生长的沉积速率由图 5(b)可见,除了蓝宝石衬底峰外,ZnO 膜出现了 5 个峰,其中(1120)峰最强.继续降低膜的沉积速率,则由图 5(c)可见,ZnO 膜出现 5 个衍射峰(1000), (0002), (1011), (1120), (1013),与图 5(b)相比较,(1120)衍射峰要强得多.以上结果表明,在蓝宝石上外延生长 ZnO 薄膜,在一定温度下沉积速率低有利于膜的外延生长,若沉积速率过高,易形成混合取向或择优 c 轴取向薄膜.

综上所述,在蓝宝石(0112)晶面外延生长氧化锌膜时,较高的温度和较低的沉积速率有利于膜的生长,当基片温度过低,不利于外延膜的生长.膜的沉积速率过高,可能形成择优取向的多晶薄膜或形成混合取向的薄膜.引起以上结果的原因,可以从以下几点来考虑^[12]:

(1) 在蓝宝石单晶衬底上生长取向的 ZnO 薄膜,它的晶格相对于基底有限定的生长方向,而在这两个晶体界面,原子排列是不完全相同的,在垂直界面方向上是不连续的,这样在界面区域形成“界面位错”,它非常像固体中的位错缺陷,由于生长薄膜与基底晶格间距的失配,在外延生长的单晶中将发生扭曲(平行于界面方向薄膜晶格压缩或伸长)以便减少与基底晶格之间的差别.但当晶格错配量大时,则不能保证外延膜的生长,即易形成多晶膜.

(2) 要产生外延生长,重要的是要求特殊取向具有较低的界面自由度和任何其他取向都要高得多的成核速率.因为在外延生长的晶格匹配的相干界面的相干成核只可能发生在较高的过饱和度时,但有时尽管发生了相干成核,位错仍然可以在膜的生长初期进入界面,使其成为半相干成核的情况.在足够高的过饱和度下,很多取向可能出现可观的成核速率,因此会破坏单晶膜的外延生长.在更高的过饱和度下,很多取向同时迅速生长,导致多种取向的晶核的形成.

(3) 温度会影响基片表面吸附原子的迁移率和再蒸发.外延生长的基片温度的确定要考虑到与扩散能及沉积原子与基底结合能的数值.因为沉积原子,应该移动到适当的位置,因此存在着基底温度的下限,低于此温度时,外来原子不能移到成核生长晶体的位置.这个下限就是有利于外延生长的转变温度,若低于转变温度时,就不能建立有利于外延单晶膜生长的取向.这个转变温度将随着沉积速率的增加而增加.

4 结 论

(1) 用微波 ECR 等离子体溅射法在取向为(0112)蓝宝石基片上外延生长了(1120)晶面的 ZnO 薄膜.膜外观上看无色、透明,并且表面很光滑.外延膜沉积温度为 380℃.

(2) 用 XRD 对不同基片温度和沉积速率下生长的 ZnO 膜进行了研究,结果表明,膜的结构与基片温度和沉积速率有关,当基片温度过低,不利于外延膜的生长,膜的沉积速率过高,有可能形成择优取向的多晶薄膜或形成混合取向的薄膜.较高的基片温度并同时控制膜以较低的沉积速率生长则有利于外延 ZnO 薄膜.

[1] T. Mitsuyu, S. One and K. Wesa. *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 2464.

- [2] T. Mitsuyu, Yamazaki and K. Wesa, *IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings*, 1981, 74.
- [3] 钱振型, 压电与声光, **1**(1982), 1.
- [4] 盛敏华、钱振型, 压电与声光, **6**(1982), 26.
- [5] 盛敏华、蔡起善, 压电与声光, **4**(1985), 43.
- [6] S. Zembutsu and T. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 870.
- [7] Morito Matsoka and Kenichi One, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), .
- [8] O. A. PoPo. V and H. Wasdran, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(1989), 914.
- [9] R. Burke, J. Pelletier, C. Pomot and L. Vallier, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(1990), 2931.
- [10] 汪建华、任兆杏、邬钦崇, 武汉化工学院学报, **2**(1997), 84.
- [11] T. Shiosaki, M. Shimizu, T. Yamamoto, M. Yagi, *IEEE Ultrasonics Symposium*, 1981, 498.
- [12] 薛增泉、吴全德编著, 薄膜物理(电子工业出版社, 北京, 1989 年), 第 14 章.

THE STUDY OF EPITAXIAL GROWTH ZnO THIN FILM ON A (0112) SAPPHIRE SUBSTRATE USING ECR PLASMA SPUTTERING METHOD *

WANG JIAN-HUA YUAN RUN-ZHAN

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

WU QIN-CHONG REN ZHAO-XING

(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

(Received 12 June 1998; revised manuscript received 27 November 1998)

ABSTRACT

Epitaxial growth of ZnO film on sapphire substrate has important applications in surface acoustic wave and acousto-optical transducers. An epitaxial ZnO film has been grown on a (0112) sapphire substrate using ECR plasma sputtering method at a substrate temperature of 380°C. The film is colourless, transparent and surface smooth. In order to explore the relationship between the deposition parameter and crystal structure of ZnO film, it have been studied that epitaxied growth of ZnO film in different substrate temperatures and deposition rates by XRD method.

PACC: 0484

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19175046).