

# 择优取向 MgO 在 Si 衬底上的直流溅射制备 及其性能表征\*

傅兴海 尹 伊 张 磊 叶 辉†

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

(2008 年 10 月 23 日收到, 2008 年 11 月 4 日收到修改稿)

采用直流磁控溅射并通过优化工艺参数, 在(100)Si 衬底上成功制备了高度(100)择优的 MgO 薄膜和 MgO/TiN 双层膜结构. 对(100)MgO 择优取向温度影响机理做了详细讨论, 并利用 XRD, AFM, FESEM 等手段研究了在(100)Si 和(100)TiN/Si 两种衬底上, 不同工艺条件下 MgO 薄膜的表面和断面微观结构, 表征了 MgO 薄膜的柱状生长结构和与 TiN 薄膜的良好外延关系. 在对薄膜光学特性的研究中, 利用 Sellmeier 模型获得了 Si 上 MgO 薄膜在可见光波段的折射率参数(550 nm 处折射率为 1.692), 利用非均匀模型获得了 TiN/Si 衬底上的 MgO 薄膜在可见光波段的折射率参数(靠近空气层的薄膜在 550nm 处折射率为 1.716).

关键词: MgO 薄膜, 择优取向, 直流溅射, 折射率拟合

PACC: 8100, 7360H, 8155C, 7865M

## 1. 引 言

随着半导体集成封装和薄膜生长技术的发展, 一些具有优异介电、压电、铁电特性的氧化物材料在集成器件中的应用越来越受到学者们的重视. 高质量是器件高性能的关键, 但由于界面扩散和晶格失配的问题, 大部分的氧化物材料不能在硅衬底上良好的外延, 这就需要一种合适的材料在硅和这些氧化物之间建立缓冲层. 具有低光学损耗、介电常数、高热导能力、电绝缘能力兼备优秀高温化学稳定性的 MgO 材料成为缓冲层的最佳选择, 其晶体为 NaCl 结构, 晶格常数  $a = b = c = 4.21 \text{ \AA}$ , 能够为许多钙钛矿<sup>[1-3]</sup>、闪锌矿<sup>[4]</sup>、钨青铜结构<sup>[5]</sup>氧化物、尖晶石铁酸盐<sup>[6]</sup>等材料提供上佳的生长基础. 由于在很多电学调制的器件中需要在 Si 衬底上制作电极, TiN 做为良导体且具有和 MgO 相似的晶格常数, 所以 MgO/TiN 双层膜结构<sup>[7-10]</sup>也被广泛应用. Si 衬底上获得 MgO 薄膜的方式很多, 如分子束外延<sup>[11, 12]</sup>, 脉冲激光沉积<sup>[13-16]</sup>, 化学气相沉积<sup>[17, 18]</sup>, 磁控溅射<sup>[19-22]</sup>, 溶胶凝胶法<sup>[23-25]</sup>等. 在以往对 Si 上 MgO 溅射制备的研究中, 学者们均采用了交流磁控溅射技

术. 本文首次采用直流反应溅射的方法在(100)Si 衬底上制备了高择优取向的 MgO 薄膜, 并成功引入了 TiN 缓冲层, 得到了(100)MgO/(100)TiN/(100)Si 外延结构. 通过断面扫描, 清晰的观察到薄膜的柱状生长结构及 MgO 与 TiN 的良好匹配. 同时拟合得到了(100)Si 和(100)TiN/Si 两种衬底上生长的 MgO 薄膜的光学常数, 并对拟合结果做了分析对比.

## 2. 实 验

实验所用的镀膜设备为自制的磁控溅射镀膜机, 生长室内有三个带水冷的溅射靶, 在腔体侧面各成  $120^\circ$ , 靶面直径 60 mm, 腔体中间为可旋转的基板放置台, 靶与基板之间的距离可调, 靶体为直流或交流电压的偏置端, 基板极接地. 基板背后为高温钨灯构成的加热装置, 能将基板最高加热至  $600^\circ\text{C}$ , 并用热电偶探测基板温度. 溅射前先用标准 RCA 化学清洗对 p 型(100)Si 衬底表面做处理, 待硅片表面的去离子水用氮气吹干后, 送入磁控溅射机腔室中. TiN 薄膜和 MgO 薄膜的生长分别采用 99.995% 的金属 Ti 靶和 99.95% 的金属 Mg 靶在衬底上直流反应磁控溅射, 基板和溅射靶间距固定在 95 mm. TiN 是在

\* 国家自然科学基金(批准号: 60578012)和浙江省自然科学基金(批准号: X405002)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: huiye@zju.edu.cn

纯  $N_2$  氛围下制备得到,而  $MgO$  则在  $Ar:O_2$  混合气氛中生长得到,溅射气体的纯度均为 99.999%。通过调整溅射气体比例、工作气压、工作温度、溅射功率、退火温度改进薄膜制备工艺,在基板温度为  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,纯  $N_2$  溅射气压为  $1.7\text{ Pa}$ ,直流溅射功率为  $600\text{ W}$  时,维持基板转动( $20\text{ r/min}$ ),在  $(100)\text{Si}$  衬底上生长出  $(100)$  择优取向的  $TiN$  薄膜<sup>[26]</sup>;此外,在基板温度为  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,溅射气压为  $1.6\text{ Pa}$ ,氧氩比为  $1:7$  氧分压  $0.2\text{ Pa}$ ,氩分压  $1.4\text{ Pa}$ ,直流溅射功率为  $200\text{ W}$ ,基板固定的情况下,在  $(100)\text{Si}$  和  $(100)\text{TiN/Si}$  两种衬底上均得到了  $(100)$  择优的  $MgO$  薄膜。溅射过程中,石英晶振膜厚监控仪测量控制每层膜厚,退火工艺由快速热处理器(RTP-500)完成。薄膜样品结构表征分别使用 X 射线衍射仪(DMAX, R-A),原子力显微镜(AFM)和场发射扫描电镜(FESEM, HITACHI S-4800),反射率测量仪(Olympus, USPM-RU)提供用于确定光学参数的反射率曲线。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. $MgO$ 薄膜的制备

图 1 为在  $(100)\text{Si}$  衬底上  $(100)$  择优的  $MgO$  薄膜的 X 射线图谱,曲线  $a$  和  $b$  是  $MgO$  薄膜在 RTP 中  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火前后的对比图。退火过程中  $MgO$  晶粒获得动能后重新排列生长,薄膜内部缺陷得到填补,结构更加紧凑, $(100)$  晶向对应的晶面间距  $d$  值变小,与其相应的  $(100)$  峰位置从  $2\theta = 42.356^\circ$  右移至  $43.041^\circ$ ,而晶粒的继续长大也使  $(100)$  峰的半宽 FWHM 从  $1.463^\circ$  变化至  $0.442^\circ$ 。图 2 为相同工艺下,在  $(100)\text{TiN/Si}$  衬底上溅射  $MgO$  薄膜的 XRD 图谱。 $MgO$  晶体的晶格常数与  $TiN$  非常接近( $a_{TiN} = 4.24\text{ \AA}$ ,  $a_{MgO} = 4.21\text{ \AA}$ ),各个衍射峰的位置都很接近,两者  $(200)$  衍射峰的对应的  $2\theta$  位置非常接近。但通过 JADE 分峰软件,还是很容易确定在  $2\theta = 42.340^\circ$  处的  $MgO(100)$  峰和  $2\theta = 42.876^\circ$  处的  $TiN(100)$  峰。

同时因为  $TiN$  和  $MgO$  在晶格上的相似性,它们出现  $(100)$  峰的条件也极为类似,在我们此前的报道中<sup>[26]</sup>对于  $(100)\text{Si}$  衬底上溅射生长  $(100)$  取向  $TiN$ ,实验发现在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  和  $500\text{ }^\circ\text{C}$  之间,形成了  $TiN(111)$  峰和  $(100)$  峰之间的相互竞争,其中  $400\text{ }^\circ\text{C}$  下趋向于形成  $(111)$  峰,而  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下则形成了择优的  $(100)$  峰。同样在  $\text{Si}$  衬底上,  $MgO$  薄膜的生长中,基板温度对

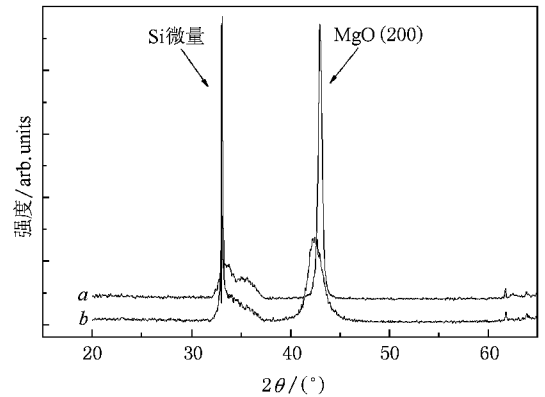


图 1  $\text{Si}$  衬底上,基板不动,衬底  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.6\text{ Pa}$ ,氧氩比  $1:7$ ,  $200\text{ W}$ ,直流溅射得到  $MgO$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  快速退火前后的样品 X 射线衍射图 (a) 为退火前 (b) 为退火后

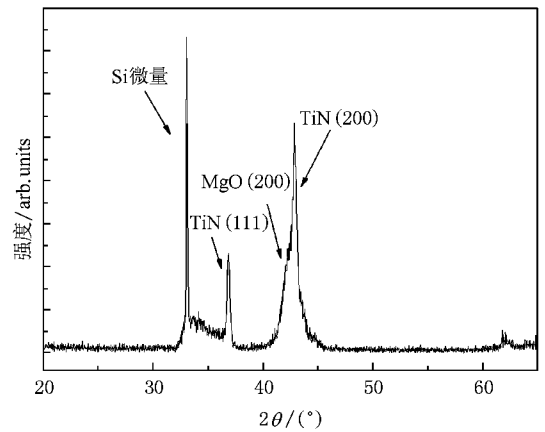


图 2  $(100)\text{TiN/Si}$  衬底上,基板不动,衬底  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.6\text{ Pa}$ ,氧氩比  $1:7$ ,  $200\text{ W}$ ,直流溅射得到  $MgO$  薄膜的 X 射线衍射图

$MgO$  薄膜的取向也具有主导作用。当基板温度低于  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,调整其他工艺参数, $\text{Si}$  衬底上仍没有  $MgO(100)$  峰,而当基板温度达到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $MgO$  的  $(100)$  峰出现,并且对其他工艺条件的依赖性较小,例如在  $1.5\text{ Pa}$  至  $2.0\text{ Pa}$  的溅射气体中,  $10\%$  至  $20\%$  的氧含量都能够生长出较好的  $(100)$  择优。在晶体生长的成核阶段,衬底温度对薄膜取向的作用机理一般用晶粒界面能、表面能和应力三者之间的平衡来解释<sup>[11]</sup>,目前这部分理论仅用于定性的解释。Kubo 等人<sup>[27]</sup>利用分子动力学理论对  $MgO$  在  $MgO(100)$  衬底上的同质外延过程的模拟,定量地得到在外延过程中衬底温度和  $MgO$  分子自扩散系数(表面迁移)的关系。模拟结果显示,温度从  $300\text{ K}$  至  $1000\text{ K}$  的区间中,其中  $400\text{ K}$  以下没有探测到表面迁移的原子,从  $500\text{ K}$  开始至  $800\text{ K}$ ,每升高  $100\text{ K}$ ,自扩散系数就增

大一倍.自扩散系数越大意味着分子能够在衬底上运动距离也越大,越容易克服阻力形成较高能量状态的晶畴.当 MgO 在 (100)Si 衬底上生长时,400 °C 以下的生长温度,由于分子的自扩散系数不足,而不能形成统一的取向,温度从 400 °C 升至 500 °C,自扩散系数迅速增大,使 MgO 得以沿着 (100)面逐渐沉积.图 3 是在相同溅射工艺下转动基板后得到 MgO 在 Si 衬底上的 XRD 图谱,基板转动使 MgO 沉积速率降低,同时溅射原子的入射角不停的变化,使 MgO 薄膜整体析晶变差,MgO 的 (200)峰下降,且出现了较低的 (111)峰.

利用 AFM 研究了 Si 和 TiN 衬底上 MgO 薄膜的表面形貌,在生长过程中基板架的转动对薄膜表面形貌影响比较大,从图 4(a)–(d)中可以看出,MgO 薄膜在两种衬底和两种工艺下的呈现颗粒状,均方根粗糙度(root-mean-square roughness)随制备工艺的改变不同,可以调控在 10–25 nm 范围内,与 Chen 等<sup>[16]</sup>用 PLD 方法制备的粗糙度为 30 nm 的 MgO 薄膜和 Cao 等<sup>[23]</sup>用溶胶凝胶法制备的粗糙度为

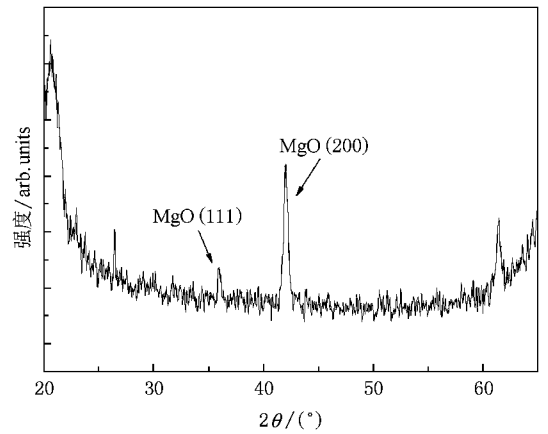


图 3 转动基板,衬底 500 °C,1.6 Pa,氧氟比 1:7,200 W 直流溅射,退火温度 900 °C,得到 MgO 薄膜的 X 射线衍射图

10.4 nm 的 MgO 薄膜大体相当.在两种衬底上,基板架固定时 MgO 颗粒表现为小而密,当基板架转动后得到的 MgO 颗粒明显变大.这是因为当基板固定时,溅射粒子到达衬底表面的入射角也相对固定,粒子倾向于向固定方向运动,成膜过程中各个岛之间

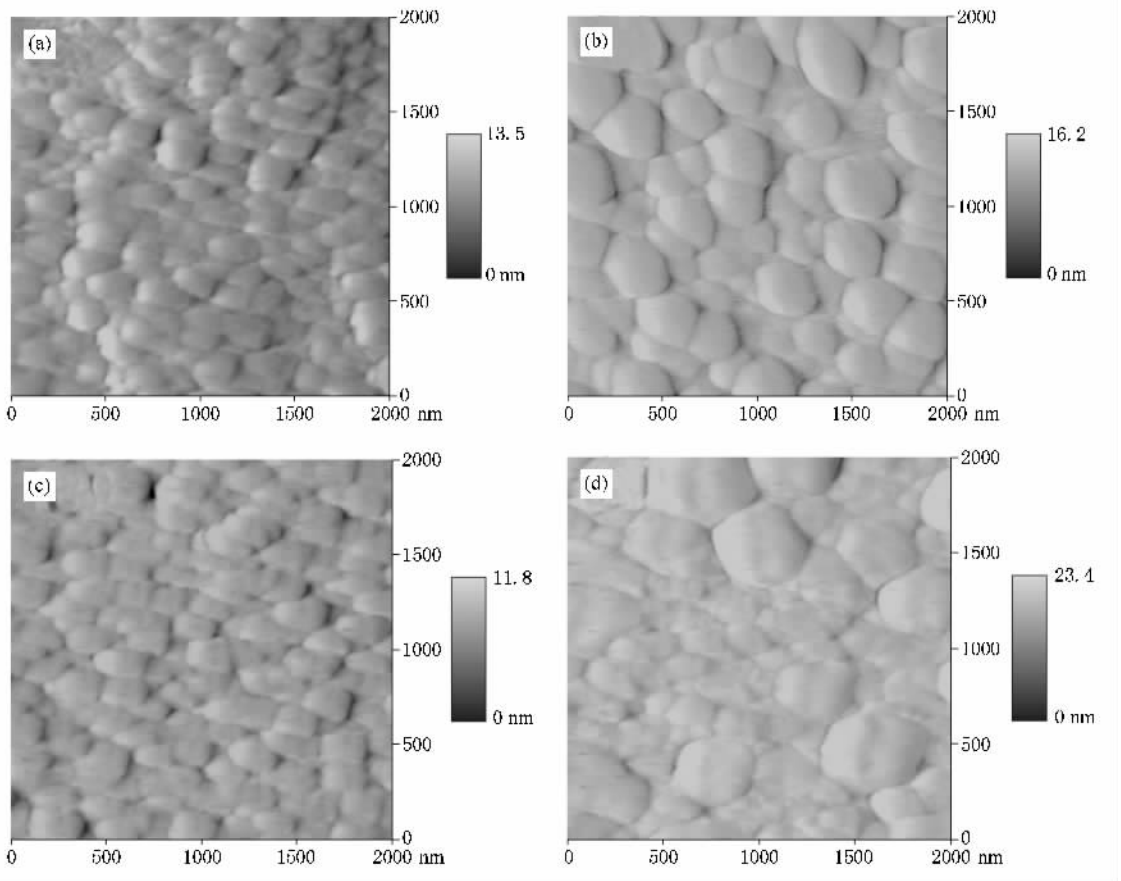


图 4 在不同衬底上,基板转动对薄膜表面形貌的影响 (a)Si 衬底,基板不转动;(b)Si 衬底,基板转动;(c)(100)TiN/Si 衬底,基板不动;(d)(100)TiN/Si 衬底,基板转动

连接不足,而转动基板时溅射粒子达到衬底的入射角也在实时地发生变化,粒子更容易向各个方向运动,在成膜的过程中增加了周围各个岛的联系,更容易将它们合并而形成大岛.

图 5 和图 6 呈现了在 FESEM 中观察到的 MgO 在 Si 和 TiN/Si 衬底上的断面图.在图 5(a)和 5(b)中 MgO 的厚度分别为 541 nm 和 397 nm,同时也发现基板转动对 MgO 柱状结构带来的影响.图 5(a)中能够清晰地观察到 MgO 薄膜的柱状生长,柱状体排列均匀整齐,实验结果明显优于以往报道<sup>[7,8,20]</sup>.而由于基板固定时入射粒子与基板表面成一定倾角,粒子在堆积时容易在柱体下方出现阴影区域,柱体开始倾斜并在后续生长中变得更加显著.同时这种倾斜的柱状结构也增加了在界面处出现缺陷的概率,而转动基板,溅射粒子沿各个方向入射,柱状结构变得更加对称,但由于基板转动降低了 MgO 的生长速度,柱状结构排列显得相对零乱. MgO 在 TiN 上的生长特性如图 6 所示, TiN 和 MgO 的生长厚度分别为 651 nm 和 617 nm,与 Si 上 MgO 相比,在 TiN 与 MgO 之间没有清晰的界面,柱体连贯,无明显缺陷, MgO 薄膜在 TiN 上完美的外延,也归功于这两种晶体相似的晶体结构和晶格常数.

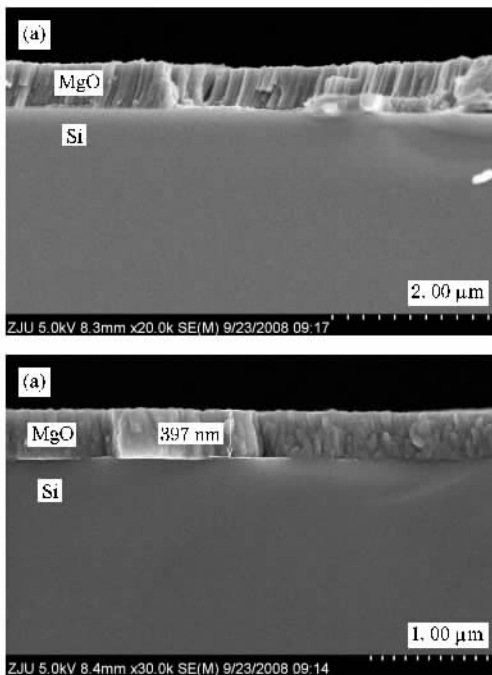


图 5 MgO/Si 结构的断面图 (a)沉积过程中基板固定;(b)沉积过程中溅射时基板转动

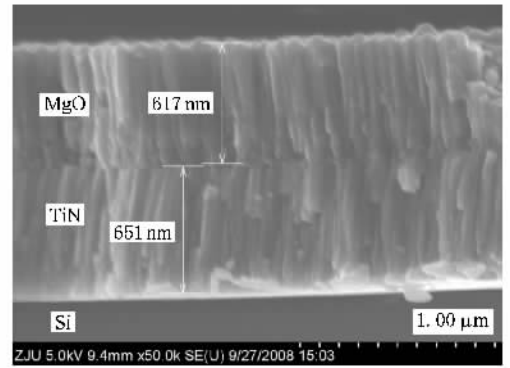


图 6 基板固定下,溅射得到 100 nm MgO/100 nm TiN/100 nm Si 结构的断面图

### 3.2. MgO 薄膜的光学性能

利用 Sellmeier 模型对测量得到的 Si 上单层 MgO 反射率曲线进行光度反演,得到了可见光波段 MgO 薄膜的折射率  $n$ .如图 7 所示,拟合曲线几乎与实验所得反射率曲线完全重合, MgO 薄膜折射率在可见光范围内呈单指数下降, 550 nm 处折射率为 1.692,与 Nam 等人<sup>[28]</sup>利用溅射法制备的 550 nm 处折射率为 1.675 的 MgO 薄膜结果类似,与 MgO 单晶 ( $n = 1.73$ )相比薄膜折射率偏低,这是由于在薄膜生长过程中晶体缺陷引起原子的空间占有率偏低,内部存在一定数量的空气隙,致使  $n$  有所下降.在对 MgO/TiN/Si 结构的研究中,我们发现尽管这属于一个双层膜结构,但 Si 上厚度 600 nm 的 TiN 的反射率并没有出现干涉起伏,如图 8(a)所示,这是因为 TiN 薄膜类似于金属薄膜,对可见光具有强吸收,因此在光学上我们可以把它当成 TiN 衬底来处理,即 TiN 上生长的单层 MgO 薄膜.另外在图 8(a)中我们

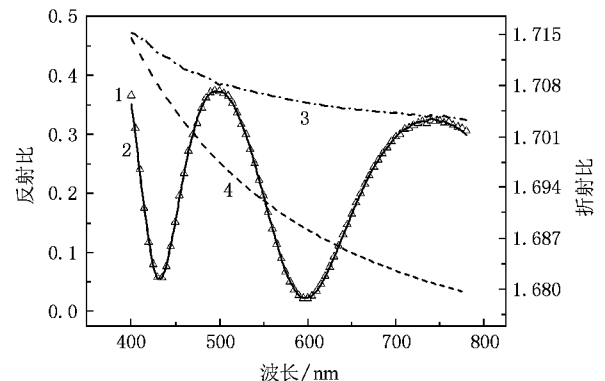


图 7 采用单层膜模型得到的拟合结果(曲线 1,2,3,4 分别为拟合 MgO 反射率,原始 MgO 薄膜的反射率, Si 衬底反射率, Si 衬底上 MgO 薄膜的折射率)

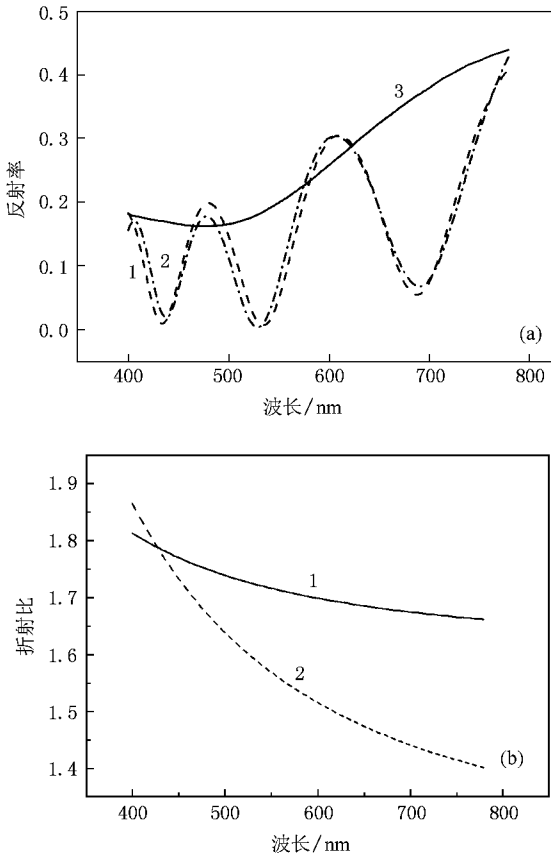


图 8 采用非均匀模型拟合得到的 TiN/Si 衬底上 MgO 薄膜的拟合结果 (a) TiN/Si 衬底反射率和其上 MgO 薄膜上的反射率曲线及拟合结果(曲线 1、2、3 分别为 MgO 薄膜的反射率拟合曲线, MgO 薄膜的反射率实测曲线, TiN/Si 衬底反射率)(b)拟合得到的靠近空气层和靠近衬底的 MgO 薄膜折射率(曲线 1、2 分别为靠近空气层的 MgO 薄膜折射率, 靠近衬底的 MgO 薄膜折射率)

也发现,由于溅射薄膜的非均匀性,在某些波段 MgO 反射率超过了衬底反射率,因此我们采用了非均匀模型对 TiN/Si 衬底上 MgO 薄膜的折射率进行计算.如图 8(b)所示,靠近界面处,由于薄膜在溅射生长过程中界面区域最容易形成缺陷和空隙,所以 MgO 折射率偏低,同时界面附近晶粒排列得不整齐,在这样的结构中不同频率的光波传输特性差异也较大,表现在 MgO 的色散上.而在靠近空气层的 MgO 排列更规则,折射率就接近于 MgO 晶体,在 550 nm 处折射率为 1.716.

## 4. 结 论

本文利用磁控溅射分别在(100)Si 衬底和具有(100)TiN 缓冲层的 Si 衬底上,制备了高度(100)择优的 MgO 薄膜,温度在 MgO 薄膜(100)取向的生长过程中起重要作用,温度达到 500 °C 以上有利于形成(100)取向.利用 XRD,AFM 和 FESEM 研究了不同衬底上 MgO 薄膜的晶向、表面和断面等微观结构,并利用 Sellmeier 和非均匀折射率模型研究了两种衬底 MgO 薄膜的光学特性,获得了可见光范围内的折射率数值.

- [1] Meier A R, Niu F, Wessels B W 2006 *J. Cryst. Growth* **294** 401
- [2] Wu F, Li X M, Yu W D, Gao X D, Zhang X 2007 *J. Cryst. Growth* **307** 367
- [3] Shih W C, Yen Z Z, Liang Y S 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **69** 593
- [4] Wang Z Y, Hu L Z, Zhao H, Zhang H Q, Wang Z J 2006 *Vacuum* **80** 977
- [5] Cao X Y, Y H, Shen Z R, Deng N H, Guo B, Gu-Pepost 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 6871
- [6] Ning M, Li J, Ong C K, Wang S J 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 013911
- [7] Sun X W, Zhao J L, Tan S T, Tan L H, Tung C H, Lo G Q, Kwong D L, Zhang Y W, Li X M, Teo K L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 111113
- [8] Sharma A K, Kvit A, Narayan J 1999 *J. Vac. Sci. Technol.* A **17** 3393
- [9] Chen T L, Li X M 2005 *High-Performance Ceramics III*, **280-283** 823
- [10] Tsang W S, Chan K Y, Mak C L, Wong K H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1599
- [11] Niu F, Hoerman B H., Wessels B W 2000 *J. Vac. Sci. Technol.* B **18** 2146
- [12] Goodrich T L, Cai Z, Losego M D, Maria J P, Ziemer K S 2007 *J. Vac. Sci. Technol.* B **25** 1033
- [13] Chen T L, Li X M, Zhang S, Zeng H R 2004 *J. Cryst. Growth* **270** 553
- [14] Chen T L, Li X M, Zhang X, Yu W D, Gao X D 2004 *Proc. of SPIE* **5774** 361

- [ 15 ] Chen X Y , Wong K H , Mak C L , Yin X B , Wang M , Liu J M , Liu Z G 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 5728
- [ 16 ] Chen X Y , Yang B , Liu Z G , Shi L J 1998 *Appl. Surf. Sci.* **135** 233
- [ 17 ] Lee S Y , Lee S H , Nah E J , Lee S S , Kim Y 2002 *J. Cryst. Growth* **236** 635
- [ 18 ] Sung M M , Kim C , Kim C G , Kim Y 2000 *J. Cryst. Growth* **210** 651
- [ 19 ] Kaneko S , Funakubo H , Kadowaki T , Hirabayashi Y , Akiyama K 2008 *EPL* **81** 46001
- [ 20 ] Misaki Y , Mikawa M , Ishiguro T , Hamasaki K 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 48
- [ 21 ] Pinto P , Poothra J I , Purandare S C , Pai S P , D 'Souza C P , Kumar D , Sharon M 1991 *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** 2670
- [ 22 ] Xin P , Sun C W , Qin F W , Wen S P , Zhang Q Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1082 ( in Chinese ) [ 辛 萍、孙成为、秦福文、文胜平、张庆瑜 2007 物理学报 **56** 1082 ]
- [ 23 ] Cao X Y , Ye H 2005 *Journal of Zhejiang University ( Engineering Science )* **39** 461 ( in Chinese ) [ 曹晓燕、叶 辉 2005 浙江大学学报(工学版) **39** 461 ]
- [ 24 ] Jia J F , Huang K , Pan Q T , Li S G , He D Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2069 ( in Chinese ) [ 贾建峰、黄 凯、潘清涛、李世国、贺德衍 2006 物理学报 **55** 2069 ]
- [ 25 ] Yoon J G , Kim K 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2661
- [ 26 ] Xu X Q , Ye H , Zou T 2006 *Journal of Zhejiang University Science A* **7** 472
- [ 27 ] Kubo M , Oumi Y , Miura R , Kawasaki M , Yoshimoto M , Koinuma H 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 4416
- [ 28 ] Nam K H , Han J G 2003 *Surf. Coat. Technol.* **171** 51

## Fabrication and properties of ( 100 ) oriented MgO by DC sputtering on Si substrate \*

Fu Xing-Hai Yin Yi Zhang Lei Ye Hui<sup>†</sup>

( State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 13 October 2008 ; revised manuscript received 4 November 2008 )

### Abstract

MgO film was fabricated on ( 100 ) Si substrates with DC sputtering method , ( 100 ) highly preferred oriented MgO film and MgO/TiN bi-buffer layers were successfully obtained by optimizing the preparation parameters , and the preferred ( 100 ) orientation mechanism affected by temperature was also discussed in the paper. XRD , AFM , FESEM were used to investigate the crystalline orientation , surface morphology , as well as the cross-section morphology of MgO films deposited on substrates with and without buffer layers. Columnar structure of MgO film and a good epitaxial relationship between MgO and TiN films were shown in our samples. Refractive index of MgO film on Si was fitted with Sellmeier model in the visible wavelength range ( 1.692 @ 550 nm ) , while on TiN/Si substrate , the refractive index was calculated to be 1.716 @ 550 nm ( where part of the layer approaches to the air ) with the help of an inhomogeneous model.

**Keywords** : MgO film , preferred orientation , DC sputtering , refractive index fitting

**PACC** : 8100 , 7360H , 8155C , 7865M

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60578012 ) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province China ( Grant No. X405002 ).

<sup>†</sup> Corresponding author : E-mail : huiye@zju.edu.cn