

磁控溅射制备 $Y_2O_3-TiO_2$ 薄膜形貌的研究*

曹月华 狄国庆†

(薄膜材料江苏省重点实验室, 苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2010年5月3日收到; 2010年6月11日收到修改稿)

室温下采用射频磁控溅射法, 在硅衬底上制备了 $Y_2O_3-TiO_2$ 氧化物复合薄膜. 利用 XRD (X-ray diffraction) 和 AFM (atomic force microscopy) 分析观察了退火前后样品的物相、形貌等变化, 讨论了致密薄膜的生长机理. 实验发现, 溅射功率越大, 薄膜的平整度和致密度越好. 对热处理前后样品的结晶结构和表面形貌的分析结果显示, 在本实验参数范围内, 随着溅射功率的增大, 更多的 Y_2O_3 填入 TiO_2 周围的孔隙、抑制了 TiO_2 大颗粒的形成, 改善了薄膜的平整度和致密度. 热处理后的 XRD 测试结果还表明, Y_2O_3 的掺入还抑制了 TiO_2 锐钛矿晶粒的形成, 有利于制备以金红石为主相的高介电常数薄膜.

关键词: $Y_2O_3-TiO_2$ 薄膜, 表面形貌, 原子力显微镜, 磁控溅射

PACS: 77.55.1f, 68.35.2p, 87.64.Dz, 81.15.Ef

1. 引言

随着科学技术的发展, 半导体器件的特征尺寸按摩尔定律不断缩小, 这将伴随着栅氧化层厚度降低到一定的数量级, 此时氧化层薄膜出现体缺陷如多孔形貌和氧空缺, 将带来严重的隧穿漏电流问题, 从而限制半导体器件的发展, 因此栅氧化层表面形貌的致密性和高介电常数对半导体器件的发展有重要的作用. 近年来, TiO_2 因为其优异的光学和电学性质成为备受关注的材料之一^[1-4]. TiO_2 具有三种相结构: 锐钛矿、金红石、板钛矿. 锐钛矿相的 TiO_2 属于亚稳相, 由于其特殊的晶相结构被广泛应用于化学领域, 如光催化特性^[5-8]. 锐钛矿经过一定温度的热处理之后可转变为金红石相, 金红石相是热力学稳定相具有 80—100 的高相对介电常数^[9-11], 很有可能代替 SiO_2 在微电子器件中应用^[12,13], 故使 TiO_2 更多的转变成金红石具有重要的意义^[14,15]. 但是 TiO_2 用作电容介质还需要解决一些问题. 如薄膜多孔结构, 这将成为漏电流的通道, 而多晶结构容易引起栅介质漏电流的增加.

很多小组尝试通过各种方法来对 TiO_2 薄膜进

行改性, 如崔永峰等研究了表面修饰的 TiO_2 纳米材料结构相变和光吸收性质^[16]. Wang 等人则利用磁控溅射的方法在玻璃衬底上沉积掺杂 Y_2O_3 或 Nb_2O_5 的 TiO_2 薄膜, 通过研究掺杂对微观结构和光学性质的影响, 发现 Y_2O_3 掺杂的薄膜具有小的金红石颗粒, 并且具有低的表面粗糙度^[9,17], 但低表面粗糙度的生成机理尚不清楚. 也有小组用溶胶-凝胶法、喷射热解法等一些化学方法制作致密的 TiO_2 薄膜^[18-20], 可还没有人采用磁控溅射法来制备致密的复合 TiO_2 薄膜. 本实验使用磁控溅射方法, 以不同溅射功率在硅片表面沉积得到 $Y_2O_3-TiO_2$ 复合薄膜, 通过 XRD, AFM 等测试方法研究溅射功率对薄膜致密程度、形貌以及成分分布的影响, 还根据热处理对薄膜表面粗糙度和晶相生长的影响, 分析讨论致密 $Y_2O_3-TiO_2$ 复合薄膜的形成机理.

2. 实验方法

2.1. 薄膜的制备和处理

Y_2O_3 掺杂的 TiO_2 薄膜采用苏州大学设计、中科院沈阳科学仪器中心制作的 MFS450 型超高真空

* 江苏省高校自然科学重大基础研究项目(批准号:05KJA43006)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gqdi@suda.edu.cn

磁控溅射设备在硅片上沉积的,靶材是将 99.99% 纯度的 Y_2O_3 小片放置在 99.99% 的 TiO_2 靶表面组合而成的复合靶,且 TiO_2 与 Y_2O_3 的面积比大约为 5:1. 实验过程中的背景真空为 5.3×10^{-6} Pa. 在沉积薄膜之前先对靶材在 160 W 的溅射功率下预溅射 25 min,除去表面的杂质后,分别采用 125 W, 140 W 和 160 W 三种功率沉积薄膜,工作气体是掺有 O_2 的 Ar,溅射时的工作气压为 0.5 Pa,沉积薄膜过程中衬底没有加温. 为了在分析时避免厚度对形貌的影响,我们通过控制溅射的时间将不同薄膜的厚度调整在 300 nm 左右. 此外,我们还在真空条件下对薄膜进行 400°C, 600°C 和 760°C 退火处理,期望获得 Y_2O_3 的掺杂对 TiO_2 薄膜的形貌和相变过程的影响.

2.2. 结构和性能的测试

用原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, Solver P47-PRO, 俄罗斯 NT-MDT 公司) 的半接触模式 (semi-contact mode) 和相位成像模式 (phase contrast) 分别用来测试 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜退火前后的表面形貌,用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX-2500VB, 日本理学) 检测物相结构的变化.

3. 实验结果与讨论

3.1. Y_2O_3 的掺杂对 TiO_2 薄膜形貌的影响

图 1 (a) 和 (b) 显示的是硅衬底上纯 TiO_2 和 704 号 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜的 $2 \mu m \times 2 \mu m$ 三维形貌图,两种薄膜具有相同制备参数(溅射功率为 160 W、膜厚是 300 nm),从图中可以看出纯 TiO_2 薄膜要比 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜表面粗糙. 在 AFM 图像分析中,均方根粗糙度 (root mean square roughness (S_q)) 是用来表征薄膜表面平整程度的主要指标,指某一平面内各点高度与平均高度的偏差的均方根值,若薄膜表面低凹处和突起处的起伏越大则 RMS 就越大,薄膜表面就越粗糙. 图 1 (c) 给出了两者均方根粗糙度随溅射功率的变化情况,由此可知溅射功率为 140 W 纯 TiO_2 薄膜的平整度最好,160 W 时薄膜的平整度最差,而 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜随着溅射功率的增加平整度越好. 704 号 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜高度最大值和均方根粗糙度分别为 1.05 nm 和 0.12 nm,而在李斌等人的研究中使用浸涂烧结的方法制备了最致密的 TiO_2 薄膜的高度最大值和均方根粗糙度分别为 4.24 nm 和 0.44 nm^[21],很明显本文中磁控溅射的

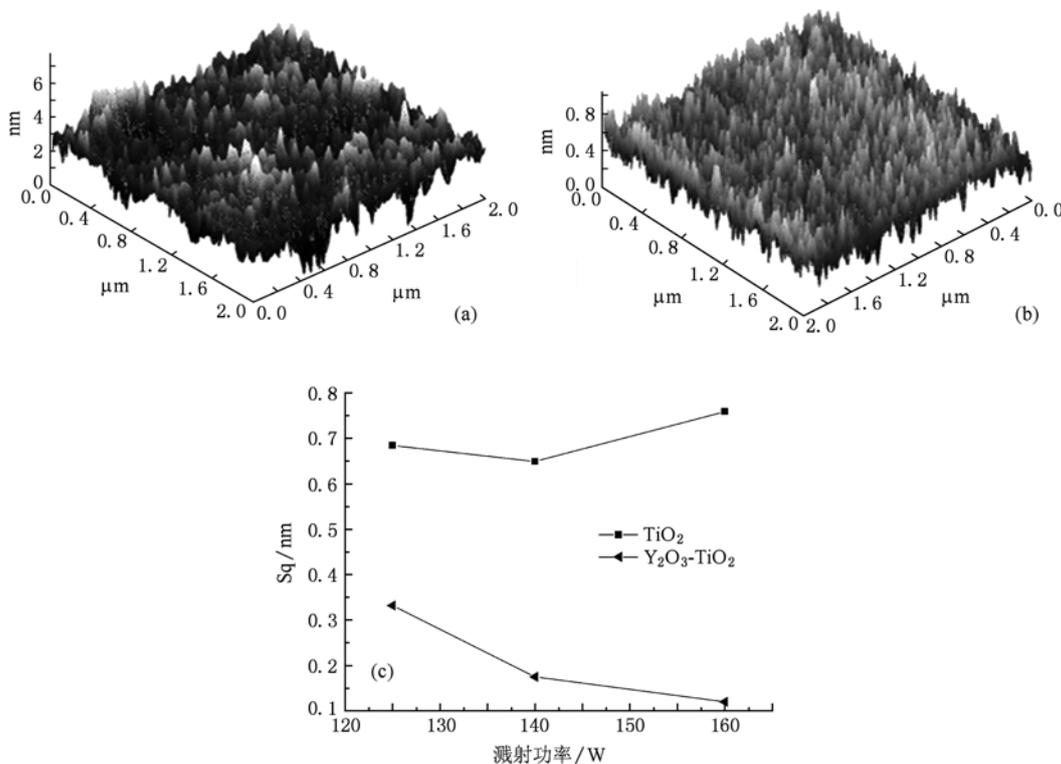


图 1 纯 TiO_2 薄膜(a) 和 704 号 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜(b) 的三维形貌图以及均方根粗糙度和溅射功率之间的关系图(c)

Y_2O_3 - TiO_2 复合薄膜的平整性和致密性更加优良. 这可能是掺入的 Y_2O_3 在薄膜沉积过程中填入到 TiO_2 周围的空隙中, 阻止相邻 TiO_2 集集成更大的颗粒, 从而改变了 TiO_2 薄膜的粗糙结构, 使表面变得更为致密平整.

3.2. 溅射功率对 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜形貌及成分分布的影响

Y_2O_3 掺入确实能改善薄膜的表面平整度, 但改善的效果还与溅射功率相关. 图 2(a), (c), (e) 是

三种溅射功率薄膜 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 二维形貌图, 由图可知溅射功率最小的 706 号样品, 薄膜表面存在明显的空洞, 而 704 和 705 号样品致密性很好, 且 704 (160 W), 705 (140 W), 706 (125 W) 三个样品相应的高度最大值和均方根粗糙度分别为 1.05 nm, 1.6 nm, 4.8 nm 和 0.12 nm, 0.175 nm, 0.332 nm. 所有测试结果表明: 在本实验的范围内, 同一组合的 Y_2O_3 - TiO_2 靶材, 所制得复合薄膜的致密平整性和溅射功率有很大的关系. 溅射功率越大时, 复合薄膜致密度越好, 图 1(c) 三角图标部分正是显示了这

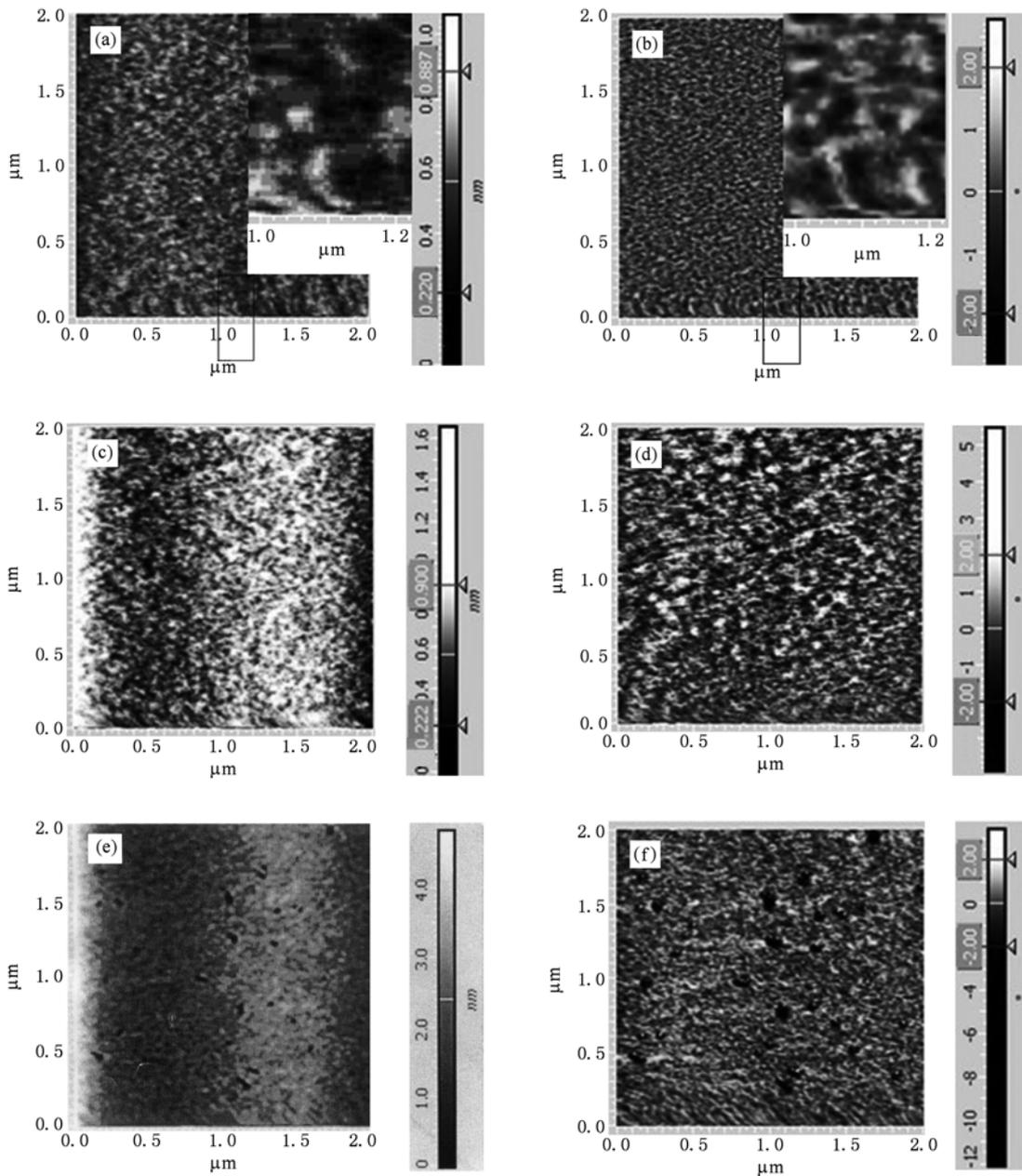


图 2 不同溅射功率所得刚沉积薄膜的 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 形貌图(a), (c), (e) 和相位图(b), (d), (f) (a) 和(b)704 号; (c) 和(d)705 号; (e) 和(f)706 号

种关系. 我们推测复合薄膜溅射功率越大薄膜致密度越好的原因是: Y_2O_3 掺杂量会随着功率的增加而增加, 有更多的 Y_2O_3 填入 TiO_2 颗粒间的空隙中, 更好地阻止了 TiO_2 大颗粒的生成, 就是溅射功率越大, Y_2O_3 的细化作用就越明显. 但报道说当氧化钇含量超过 6.79% 到 10.02% 这种细化现象就不再明显, 薄膜的粗糙度反而会变大^[22].

为探究和验证上述表面形貌致密性和组分分布均匀性受溅射功率的影响的推测, 我们采用相位成像技术对薄膜进行了观测. 该技术是在半接触模式的扫描过程中通过记录驱动微悬臂周期性振动信号与微悬臂响应信号的相位差值, 即相位滞后角的变化对所观察的样品表面进行的一种成像检测技术. 在相位成像模式中, 针尖相对于硬组分的弛豫时间短, 相位图中表现暗; 而针尖相对于软组分的弛豫时间长, 相位图中就表现亮^[23,24]. 因此, 样品的不同组分能够直接地表现在相位成像图中, 与形貌图相比, 相位图能更清晰给出溅射功率对薄膜中组分分布的影响. 图 2(b), (d), (f) 是三种样品的 $2\ \mu m \times 2\ \mu m$ 二维相位图, 从整体上看两种成份是均匀混合在一起的, 但比较图 2(a) 和 (b) 中同一小区域放大图 (图片右上角), 可看到相位图中有明暗相间的分布, 这意味着薄膜表面存在两种成分相间的分布, 且图 2(b) 中的亮点多数对应于 (a) 中的凹陷 (暗) 部分, 故我们推测 Y_2O_3 主要是填入了对应于形貌图中暗处的 TiO_2 晶粒间隙, 它不仅将 TiO_2 的空隙薄膜填平, 还抑制了 TiO_2 大颗粒的形成, 从而改善薄膜表面平整性. 704 号薄膜相位图中较多亮点均匀的分布在整个图像中, 说明大量 Y_2O_3 均匀地分布在样品中, 而在 705 号样品中的亮点成块状分布, Y_2O_3 分布得不够均匀, 故该样品表面没有 704 号样品平整. 706 号样品由于溅射功率小时, 薄膜中 Y_2O_3 含量较少难以将所有的空隙填平, 从而薄膜平整性较差. 因此, 形貌和相位图像结果均表明致密薄膜的生长机理是 Y_2O_3 掺入薄膜空洞中, 不仅能将薄膜内空洞填平还能抑制大颗粒的生长, 从而获得致密平整的薄膜, 且在本实验参数范围内, Y_2O_3 含量越高其细化作用越明显.

3.3. Y_2O_3 的掺入对 TiO_2 薄膜结晶相变的影响

由于沉积过程中衬底没有加温, 所有薄膜在热处理之前均为非晶态, 图 3(a) 中只给出 705 号样品热处理前的 XRD 图谱, 谱中位于 31° 到 36° 间的宽

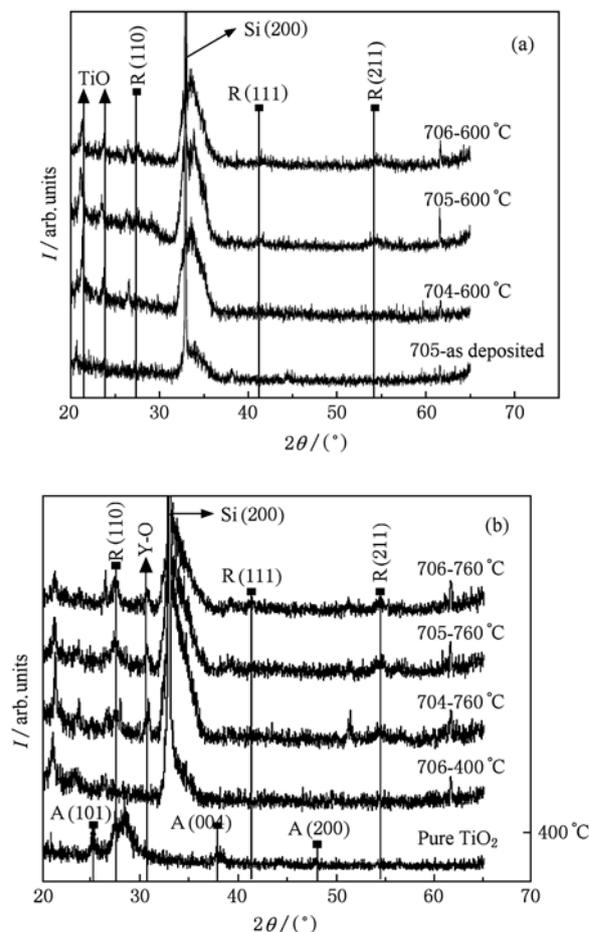


图 3 纯 TiO_2 薄膜和 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜没有处理、经过 $600\ ^\circ C$ (a) 和 $760\ ^\circ C$, $400\ ^\circ C$ (b) 热处理的 XRD 谱

峰源于单晶硅衬底的 (200) 晶面. Wang 等人制备的纯的 TiO_2 薄膜得到的是锐钛矿和金红石的混合相, 而 $TiO_2 + 2\ m\% Y_2O_3$ 薄膜在 $400\ ^\circ C$, $500\ ^\circ C$ 和 $600\ ^\circ C$ 退火处理后均得到纯的金红石相^[17]; Zhang 等也发现薄膜中 Y_2O_3 的存在会抑制 TiO_2 晶相结构的形成、导致薄膜光催化活性降低^[25]. 我们在高真空中对样品进行 $400\ ^\circ C$ 的热处理, 复合薄膜的 XRD 图谱中既没有锐钛矿相, 也没有金红石相, 而纯 TiO_2 薄膜有锐钛矿结构生成. 图 3(a) 和 (b) 是分别采用 $600\ ^\circ C$ 和 $760\ ^\circ C$ 在真空度为 2.0×10^{-5} Pa 条件下退火 30 min 后 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜 XRD 的测试结果. 由图 (a) 看到, 经 $600\ ^\circ C$ 的处理, 样品 705 和 706 都在衍射角 54.32° 处隐约有衍射峰存在, 它对应于 TiO_2 金红石相的 (211) 晶面. 溅射功率大的 704 号样品没有出现金红石相衍射峰, 表明 704 样品没有形成金红石相晶粒或者是晶粒还很小, 使得样品在 $40\ kV$, $150\ mA$ 测试条件下没有呈现衍射信号, 只在

760℃处理后,图(b)的XRD谱才隐约出现了R(211)的衍射峰.表明了溅射功率较大时,较多的Y₂O₃掺入TiO₂粒子空隙,使其难以形成大晶粒.另外,三个样品在21.4°和23.8°处均存在衍射峰,PDF卡显示此处是TiO晶相的(-120)和(012)晶面衍射峰,峰的高低呈现与溅射功率的大小相关,说明溅射造成了薄膜内的缺氧,可能是本实验条件下,工作气体中掺入氧的量还不够.另据报道,采用磁控溅射制备的Y₂O₃薄膜也容易造成缺氧^[26].当处理温度增加到760℃时,两峰强度降低,且在27.4°和30.7°角处出现金红石相(110)和YO_{1.335}(101)晶

面的衍射峰,可知TiO晶相经高温处理后获得O⁻,生成了金红石相的TiO₂晶粒,而YO_{1.335}则是生成缺氧的Y-O晶相.

3.4. 退火对Y₂O₃-TiO₂薄膜的形貌和成份分布的影响

上面不同退火温度条件下TiO₂晶相生长困难的现象支持了前面3.2中AFM观察的结果,就是Y₂O₃填入了TiO₂粒子的周围空隙,妨碍TiO₂颗粒聚集长大的同时,降低了TiO₂薄膜粗糙度,提高了Y₂O₃-TiO₂复合薄膜的致密性.高温处理不仅会促

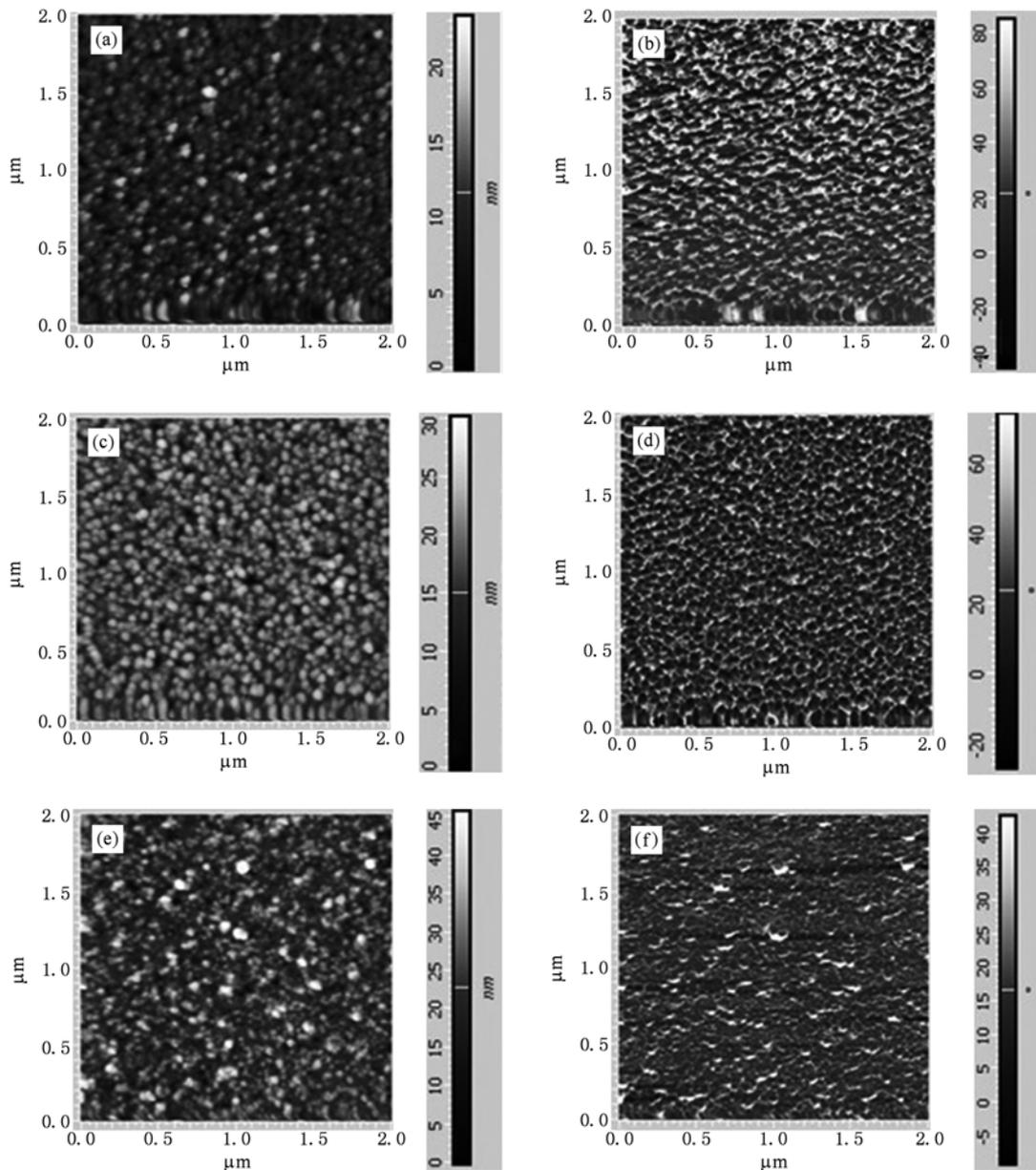


图4 760℃热处理条件下Y₂O₃-TiO₂薄膜的2 μm×2 μm形貌图(a),(c),(e)和相位图(b),(d),(f) (a)和(b)704号;(c)和(d)705号;(e)和(f)706号

进薄膜的结晶生长,也会引起成份分布和表面形貌的变化.我们对这些样品表面再次用 AFM 进行了观察,发现表面确实有了明显变化.图 4 是 760 °C 处理的 Y_2O_3 - TiO_2 薄膜的形貌和相位图,相位图中明亮的部分可推断出是 Y_2O_3 相的聚集,说明经高温处理的薄膜中两种成分出现了相分离, Y_2O_3 从 TiO_2 薄膜的空隙中分离出来, TiO_2 开始形成较大的颗粒,薄膜重新变得粗糙起来.对比形貌图和相应的相位图,可发现形貌图中大部分空洞(暗处)对应着相位图中的亮处,进一步证实了 Y_2O_3 主要是掺在 TiO_2 薄膜的空隙内的.经过高温处理,薄膜表面形成了颗粒结构,从形貌图上估测三者颗粒的平均大小均为 30 几纳米.而由 XRD 图谱的衍射峰宽,采用谢乐公式计算晶体大小,可以估算 704,705,706 薄膜(110)和(211)取向晶粒的大小.600 °C 处理的 705 和 706 样品的(211)取向晶粒的大小分别为 10.6 nm 和 10.2 nm,而 760 °C 处理样品的(110)和(211)取向晶粒分别为 13.8 nm,14.6 nm,16.7 nm 和 13.2 nm,10.6 nm,9.2 nm.两个温度下生长的晶粒大小相近,说明高温处理下,颗粒在薄膜厚度方向上不能长成更大颗粒,进一步证明了 Y_2O_3 的填隙作用.

上述实验结果还显示,高温处理可以得到金红石相,这有利于提高薄膜的介电常数,但又会使薄

膜的均方根粗糙度变大、平整度变差.如何既维持非晶相薄膜的高平整度和高致密度,又能获得高介电常数的金红石相,是今后进一步研究的课题.

4. 结 论

本文利用室温射频磁控溅射在不同溅射功率下沉积 Y_2O_3 - TiO_2 复合薄膜,通过对退火前后薄膜的表面形貌、XRD 图谱及相位图的分析,研究了致密薄膜的生长机理.即在沉积薄膜过程中 Y_2O_3 掺入 TiO_2 薄膜的空隙内抑制 TiO_2 大颗粒的生长,使得复合薄膜与纯 TiO_2 薄膜相比具有较低的起伏度和较小的均方根粗糙度,表面致密均匀.且在本实验所选参数的范围内溅射功率越大薄膜的致密性越好、成分分布越均匀.相位成像技术表明,这是由于 TiO_2 薄膜中 Y_2O_3 的含量随着溅射功率的增大而上升,更多的 Y_2O_3 填进了 TiO_2 颗粒间的空隙中抑制 TiO_2 大颗粒的生长,从而制备出低粗糙度表面致密均匀的薄膜.此外,XRD 图谱显示,掺杂 Y_2O_3 不但改善了 TiO_2 薄膜的形貌,还抑制了锐钛矿晶体颗粒的生成,有利于制备以金红石为主相的高介电常数薄膜.

感谢实验室刘健同学在原子力显微镜测试中的帮助.

- [1] Mikhelashvili V, Eisenstein G 2001 *Microelectronics Reliability* **41** 1057
- [2] Suhail M H, Mohan Rao G, Mohan 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 1421
- [3] Hu Z G, Li W W, Wu J D, Sun J, Shu Q W, Zhong X X, Zhu Z Q, Chu J H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 181910-1
- [4] Zhang M, Lin G Q, Dong C, Wen L S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7300 (in Chinese) [张敏、林国强、董 闯、闻立时 2007 物理学报 **56** 7300]
- [5] Gassim G, Alkhateeb N, Hussein H 2007 *Desalination* **209** 342
- [6] Meulen T, Mattson A, Osterlund L 2007 *Journal of Catalysis* **251** 131
- [7] Wang H, Wu Y, Xu B Q 2005 *Applied Catalysis B: Environmental* **59** 139
- [8] Weinberger B R, Garber R B 1994 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2409
- [9] Wang S F, Hsu Y F, Lee Y S 2006 *Ceramics International* **32** 121
- [10] Okimura K, Maeda N, Shibata A 1996 *Thin Solid Films* **281** 427
- [11] Tang H, Parasad K, Sanjines R, Schmid P E, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [12] Albertin K F, Pereyra I 2009 *Thin Solid Films* **517** 4548
- [13] Kadoshima M, Hiratani M, Shimamoto Y, Torii K, Miki H, Kimura S, Nabatame T 2003 *Thin Solid Films* **424** 224
- [14] Song G B, Liu F S, Peng T J, Liang J K, Rao G H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2793 (in Chinese) [宋功保、刘福生、彭同江、梁敬魁、饶光辉 2002 物理学报 **51** 2793]
- [15] Tang J Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2198 (in Chinese) [唐俊勇 2001 物理学报 **50** 2198]
- [16] Cui Y F, Yuan Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **55** 5172 (in Chinese) [崔永峰、袁志好 2005 物理学报 **55** 5172]
- [17] Wang S F, Hsu Y F, Lee R L, Lee Y S 2004 *Applied Surface Science* **229** 140
- [18] Granta C D, Schwartzberga A M, Smestad G P, Kowalik J, Tolbert L M, Zhang J Z 2003 *Synthetic Metals* **132** 197
- [19] Smestada G P, Spiekermann S, Kowalik J, Granta C D, Schwartzberga A M, Zhang J, Tolbert L M, Moons E 2003 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **76** 85
- [20] Saito Y, Kitamura T, Wada Y J, Yanagida S 2002 *Synthetic Metals* **131** 185

- [21] Li B, Wang L D, Zhang D Q, Qiu Y 2003 *Chinese Science Bulletin* **48** 22 (in Chinese) [李斌、王立铎、张德强、邱勇 2003 科学通报 **48** 22]
- [22] Zhang W J, Zhu S L, Li Y, Wang F H, He H B 2009 *Plating & Finishing* **31** 3 (in Chinese) [张文杰、朱圣龙、李瑛、王福会、何红波 2009 电镀与精饰 **31** 3]
- [23] Raghavan D, Gu X, Nguyen T, VanLandingham M, Karim A 2000 *Macromolecules* **33** 2573
- [24] Zhu C F, Wang C 2007 *Scanning probe microscopy application progress* (Binjing: chemical industry press) p5 (in Chinese) [朱传风、王琛著 2007 扫描探针显微术应用进展 (北京: 化学工业出版社) 第5页]
- [25] Zhang W J, Wang K L, Zhu S L, Li Y, Wang F H, He H B 2009 *Chemical Engineering Journal* **155** 83
- [26] Huo H B, Liu Z T, Yan F, 2008 *Materials Review* **22** 123 (in Chinese) [霍会宾、刘正堂、阎锋 2008 材料导报 **22** 123]

Analysis of Y_2O_3 doped TiO_2 films topography prepared by radio frequency magnetron sputtering*

Cao Yue-Hua Di Guo-Qing[†]

(Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, Department of Physics, Soochow University, Suzhou 215006 China)

(Received 3 May 2010; revised manuscript received 11 June 2010)

Abstract

Y_2O_3 - TiO_2 composite film were deposited on Si substrate at room temperature by means of radio frequency magnetron sputtering. The crystalline state and topography of the film before and after annealing were measured by XRD and AFM, and the mechanism of the film being more compact was discussed. The result revealed that the evenness and compactness of the film can be improved with increasing the sputtering power, which is due to the fact of more Y_2O_3 filling the pores around TiO_2 with raising sputtering power, which inhibited the growth of big TiO_2 grains and improved the evenness and compactness of film. After annealing, XRD pattern indicated that the addition of Y_2O_3 favors the formation of rutile TiO_2 film which has high-dielectric constant.

Keywords: Y_2O_3 - TiO_2 composite film, topography, atomic force microscopy, magnetron sputtering

PACS: 77.55.1f, 68.35.2p, 87.64.Dz, 81.15.Ef

* Project supported by the Basic Research Program of Jiangsu Province (Grant No. 05KJA43006).

[†] Corresponding author. E-mail: gqdi@suda.edu.cn