

氧离子能量对离子束辅助沉积 Al_2O_3 薄膜的结构及光学性能的影响

王金晓* 王志民 冯煜东 王艺 赵慨 速小梅 王虎
(兰州空间技术物理研究所表面工程技术重点实验室 兰州 730000)

Synthesis and Characterization of Al_2O_3 Films by Oxygen Ion Beam Assisted Reactive Pulsed Magnetron Sputtering

Wang Jinxiao*, Wang Zhimin, Feng Yudong, Wang Yi, Zhao Kai, Su Xiaomei, Wang Hu
(Science and Technology on Surface Engineering Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract The Al_2O_3 films were deposited by oxygen ion beam assisted reactive pulsed magnetron sputtering on polyimide substrate. In the newly-developed technique, the pulsed sputtering of Al was synchronized with irradiation of low energy oxygen ions to control the stoichiometry. The impacts of the growth conditions, including the ion beam assistance, ion beam discharge voltage, and deposition rate, on the microstructures and optical properties were evaluated. The films were characterized with X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and atomic force microscopy. The results show that the discharge voltage strongly affects the stoichiometry. At 200 V, the amorphous Al_2O_3 films possess nearly stoichiometric contents. The surface roughness decreased with an increase of the discharge voltage, and minimized at 300 V. The Al_2O_3 films, grown with the ion beam assistance, outperform the control sample in many ways, such as a better transmittance, a higher refractive index, and a lower extinction coefficient. Besides, the maximized deposition rate, 70 nm/min, was obtained at 300 V, 5 times faster than that of the conventional technique without ion beam assistance.

Keywords Oxygen ion beam, Al_2O_3 films, Ion beam discharge voltage, Polyimide substrates, Optical properties

摘要 利用氧离子束辅助脉冲反应磁控溅射技术在聚酰亚胺基底上沉积 Al_2O_3 薄膜。这项技术在溅射高纯铝靶材的同时利用低能氧离子进行氧化来控制薄膜的化学配比。研究了薄膜沉积过程中离子束辅助的作用以及离子束放电电压对 Al_2O_3 薄膜的化学成分、结构、表面形貌、光学性能以及沉积速率的影响。结果发现,离子束放电电压对薄膜的化学成分具有显著影响,当电压增加到 200 V,薄膜已基本达到完全化学计量比且薄膜为非晶结构;薄膜表面粗糙度随着离子束放电电压的增加而减小,当电压达到 300 V 时,薄膜具有最小的表面粗糙度;通过对 Al_2O_3 薄膜透射谱的测量,分析薄膜的光学特性,获得了薄膜的光学常数随离子束放电电压的变化规律,发现氧离子束辅助沉积的薄膜具有较高的折射系数和较低的消光系数;另外,薄膜的沉积速率在电压增加到 300 V 时达到最大值 70 nm/min,是未采用离子束辅助时沉积速率的 5 倍。

关键词 氧离子束 Al_2O_3 薄膜 离子束放电电压 聚酰亚胺 光学特性

中图分类号: O484.1 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1672-7126.2012.08.09

Al_2O_3 薄膜是一种重要的功能薄膜材料,由于具有较高的介电常数、高热导率、抗辐照损伤能力强、抗碱离子渗透能力强以及在很宽的波长范围内透明等诸多优异的物理、化学性能^[1-2],使其在微电子器件、电致发光器件、光波导器件以及抗腐蚀涂层等众多领域有着广泛的应用^[3-5]。

Al_2O_3 薄膜的制备方法有很多种,如:磁控溅射、离子束辅助沉积 (IBAD)、脉冲激光沉积 (PLD)、电子束物理气相沉积、化学气相沉积 (CVD)、原子层沉积 (ALD) 和溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 等^[6-19]。脉冲反应磁控溅射因可以在大面积范围内保持薄膜的均匀性,并能有效地解决制备介质膜如 Al_2O_3 膜时的放电效

应,成为研究的热点。但是,脉冲反应磁控溅射方法制备 Al_2O_3 薄膜时受到迟滞现象的影响,在基底不加热且靶材处于金属态的情况下无法得到完全化学计量比的 Al_2O_3 薄膜,只有在采用基底加热(500°C 以上)或在靶材中毒的情况下镀制纯 Al_2O_3 薄膜,无法实现薄膜的低温、快速沉积,这限制了柔性聚合物基底上化合物薄膜的制备与应用。IBAD 技术可以在低衬底温度下合成化合物薄膜,所制备的薄膜具有膜基结合强度高、薄膜密度大等特点,在结构薄膜材料和功能薄膜材料制备方面均有广泛的应用。在传统的 IBAD 方法中,氧化物薄膜的制备一般采用 Ar 离子辅助的电子束蒸发沉积方法。这一方法的沉积速率低、薄膜成分难于控制。因此,寻找一种新型制备工艺,来降低其沉积温度、提高沉积速率显得尤为重要。

本文采用氧离子束辅助脉冲反应磁控溅射方法,利用氧离子高的化学活性以及离子的动能对表面的吸附、解离以及扩散作用的增强,在聚酰亚胺基底上低温、快速成功制备出了符合化学计量比的 Al_2O_3 薄膜。利用 X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、紫外-可见-近红外分光光度计等分析技术,在固定离子束流密度的条件下,系统研究了离子能量对 Al_2O_3 薄膜的化学组分、表面形貌、光学特性以及沉积速率的影响,离子能量通过改变离子束放电电压进行控制。

1 实验

Al_2O_3 薄膜是在自行设计的磁控溅射装置上利用氧离子束辅助脉冲反应磁控溅射方法制备。溅射用的金属铝靶纯度为 99.99%,靶和基底之间的距离为 100 mm,溅射工作气体为纯度 99.99% 的氩气。阳极膜线性离子源置于磁控靶旁边,氧氩混合气体通入离子源中,产生的氧离子使溅射的铝在基底上氧化。真空系统为低温泵系统,真空室极限真空度优于 2.0×10^{-3} Pa。实验用基底材料为聚酰亚胺薄膜和石英玻璃。其中,石英玻璃用于光学特性测试。镀膜前,基底通过离子源活化清洗。薄膜沉积过程中基底均处于自然温升状态,不另加热。实验使用的溅射电源是美国 AE 公司产的脉冲电源,输出功率最高 5 kW。为了研究氧离子放电电压对薄膜的影响,在实验过程中,脉冲磁控溅射的参数固定,离子束放电电流固定为 0.85 A,保持氧离子束流密度稳定。离子束放电电压为 0 V 时制备的薄膜,是在

无离子束辅助的情况下,采用脉冲反应磁控溅射方法沉积,其中氧气通过管道直接通入真空室中。

Al_2O_3 薄膜的化学成分利用 XPS 测定。薄膜的结晶状态通过 XRD 进行分析。利用 CSPM4000 型 AFM 对薄膜微观形貌进行表征。采用 UV/VIS/NIR 型 lambda900 分光光度计对薄膜的光学特性进行分析。薄膜的厚度采用 Dektka8 型触针式轮廓仪测得,再由厚度与沉积时间的比计算获得薄膜的沉积速率。

2 实验结果与讨论

图 1 是不同离子束放电电压下制备的 Al_2O_3 薄膜的 Al 2p 峰谱图。对薄膜的 Al 2p 峰谱图应用高斯算法进行分峰,结合能为 72.8 eV 的峰对应于纯铝,而高结合能的峰主要对应于 Al_2O_3 氧化态物质,其 Al 2p 的结合能为 74.7 eV^[20-22]。可利用高斯算法计算结合能为 72.8 eV 的峰与结合能为 74.7 eV 的峰的线下面积(需扣除背景面积)比例,可得到 Al_2O_3 的近似含量。表 1 列出了图 1 的分析结果。可以看出,离子束放电电压对薄膜的成分影响较大。无氧离子束辅助沉积的薄膜氧含量较低,远远低于

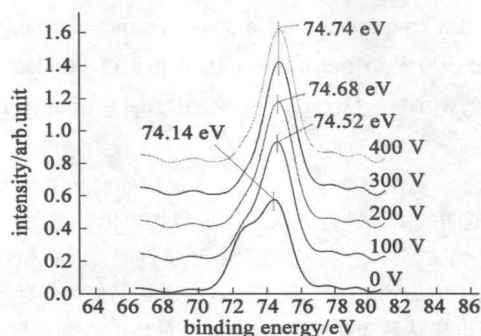


图 1 不同离子源电压沉积 Al_2O_3 薄膜的 Al 2p 峰谱
Fig. 1 XPS spectra of Al 2p photoelectrons of the films prepared at the discharge voltage of 0, 100, 200, 300 and 400 V, respectively

表 1 不同离子源电压沉积 Al_2O_3 薄膜的 Al 2p 峰谱分析

Tab. 1 The Al 2p peak spectra of the films prepared at different discharge voltages

离子源电压/V	峰值结合能/eV	半峰宽/eV	Al_2O_3 含量/%
0	74.14	1.866	67.6
100	74.52	1.655	81.7
200	74.68	1.196	97.2
300	74.73	1.18	100
400	74.74	1.18	100

理想配比。随着离子束放电电压的升高, 薄膜的氧含量逐渐增高, 当电压超过 200 V 后, 薄膜的成分与 Al₂O₃ 的标准成分基本相一致。

氧离子轰击能有效地改善 Al₂O₃ 薄膜中的元素配比, 其作用机理主要体现在以下几个方面: ①氧离子化学活性远大于中性气体分子, 而且离子所携带的能量可以提供化学反应所需的能量, 反应强度也极大地增强。②氧离子轰击增强了沉积粒子在薄膜表面的扩散和参加化学反应的能力, 同时增强了入射离子在薄膜中的扩散, 有利于 Al₂O₃ 薄膜的形成。因而在氧离子氧化过程中, 离子束的轰击, 对于薄膜中氧含量有明显的提高作用, 并随着氧离子束能量的提高, 作用越来越显著。

对不同离子束放电电压下沉积的薄膜进行 XRD 分析, 如图 2 所示。谱图中未出现明显的衍射峰, 此结果表示 Al₂O₃ 薄膜在不同的离子能量下生长不会有结晶的情况, 生长的薄膜均为非晶结构。

为研究离子能量对薄膜表面形貌的影响, 对不同离子束放电电压下制备的 Al₂O₃ 薄膜进行了 AFM 表面形貌分析, 如图 3 所示。可以看出, 无氧离子束辅助时薄膜表面的粗糙度最大, 加入氧离子束辅助后薄膜表面的粗糙度随离子束放电电压的增加而减小, 当离子束放电电压增加到 300 V 时, 薄膜的表面光滑平整、均匀致密。但是, 当离子束放电电压达到 500 V 时薄膜表面出现了刻蚀现象, 表面粗糙度增加。这主要是因为适当能量的离子轰击可以提高薄

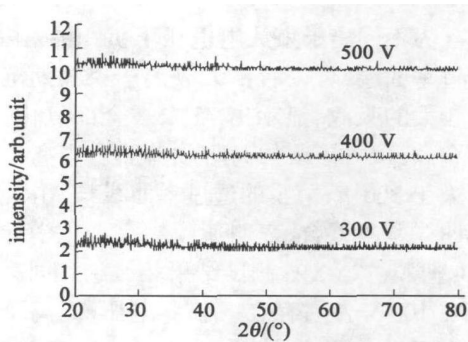


图 2 不同离子源电压沉积 Al₂O₃ 薄膜的 XRD 谱

Fig 2 XRD spectra of the Al₂O₃ thin films deposited at different ion beam discharge voltages

膜的填充密度, 增强薄膜的致密性, 主要包括体致密和表面致密两种过程。一方面, 当离子轰击薄膜时, 离子转移给薄膜原子一定的能量, 并由该能量引起沉积原子的重新排列, 为改变生长薄膜的致密性提供了条件。另一方面, 离子轰击薄膜表面的过程中, 会因表面沉积原子的增强迁移而减少空隙的生成密度, 使膜层的排列呈现更紧密、稳定的结构, 因而引起薄膜表面的致密化过程。在固定的氧离子束流密度轰击下, Al₂O₃ 薄膜表面粗糙度值取决于氧离子能量的大小, 提高氧离子能量能够明显提高 Al₂O₃ 薄膜致密性, 但是过高的离子能量, 会导致大量缺陷的产生, 致使薄膜致密性的下降。

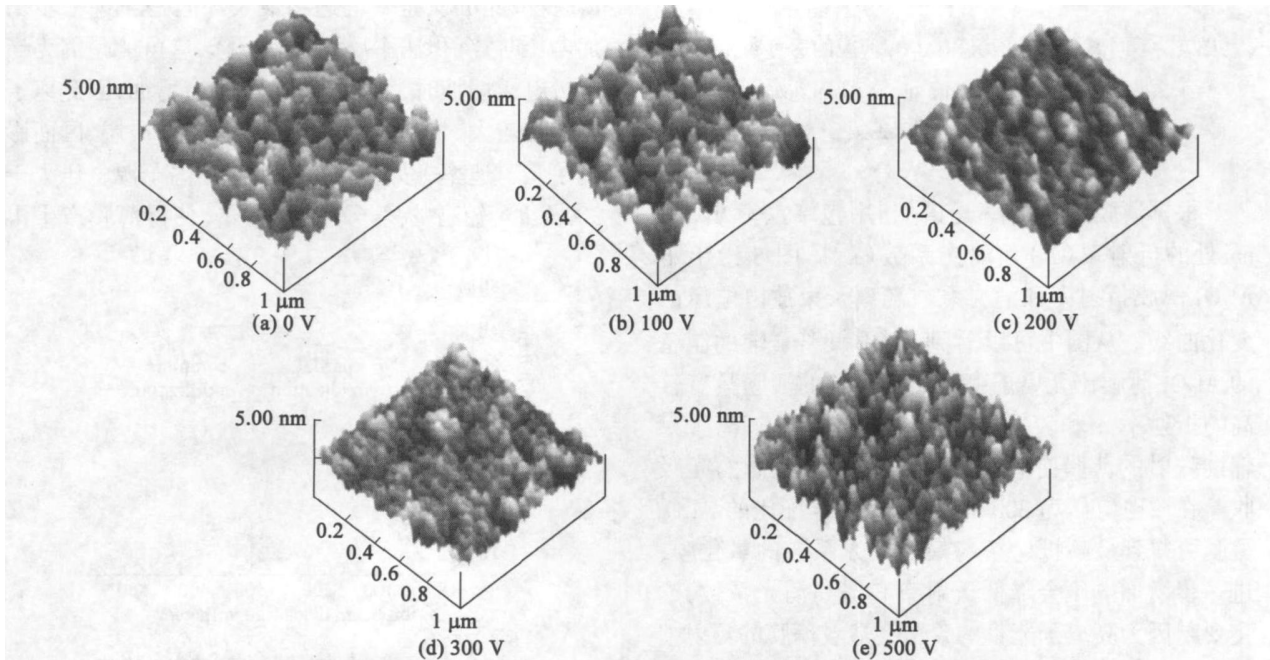


图 3 不同离子源电压沉积 Al₂O₃ 薄膜的 AFM 表面形貌

Fig. 3 AFM images of the Al₂O₃ films deposited at different discharge voltages

图4为不同离子束放电电压下沉积的 Al_2O_3 薄膜的透过率曲线,可以看出无氧离子束辅助沉积的薄膜有较大的吸收,显示出Al未被全部氧化,因而形成了金属-介质掺杂的高吸收薄膜。当离子束放电电压大于300V,薄膜的透过率曲线与 Al_2O_3 理论透过率曲线基本重合,表明薄膜为完全化学计量比的 Al_2O_3 薄膜。与XPS测试结果相一致。同时实验中发现,在100V左右存在一临界电压,当离子束放电电压大于此临界电压,薄膜的透过率显著增加。这是因为无氧离子束辅助时,溅射出的Al未被全部氧化,形成了金属-介质掺杂的高吸收薄膜。氧离子束辅助沉积过程中,当放电电压低于100V时,离子束没有足够的能量与Al薄膜形成氧化薄膜。随着放电电压的增加,氧离子束有足够的能量与Al金属薄膜反应合成氧化物薄膜,薄膜含氧量增多。当放电电压大于300V后,薄膜为完全化学配比的 Al_2O_3 薄膜。

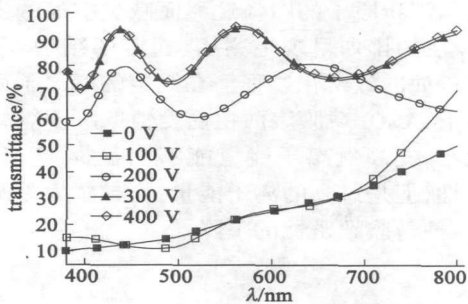


图4 不同离子源电压沉积 Al_2O_3 薄膜的透过率光谱

Fig. 4 Transmittance spectra of the Al_2O_3 deposited at different discharge voltages

根据薄膜的透射率光谱,利用包络法算出550nm处的折射率(n)和消光系数(k)。图5给出了 Al_2O_3 薄膜折射率和消光系数随离子束放电电压的变化曲线。从图中可以看到,利用氧离子辅助制备的 Al_2O_3 薄膜比无离子束辅助时制备的薄膜具有较高的折射率 n 和较低的消光系数 k ,显示氧离子束辅助溅射的薄膜有较高的堆积密度和较低的光吸收。在放电电压为300V时,满足化学配比的 Al_2O_3 薄膜可得到最高折射率与最低消光系数的氧化膜,进一步增加电压会降低折射率和提高消光系数,这主要是因为高离子能量的轰击会造成薄膜的辐射损伤^[23],也就是在薄膜的生长过程中,由于高能离子的轰击,使得薄膜的缺陷如空隙或间隙增加,降低了

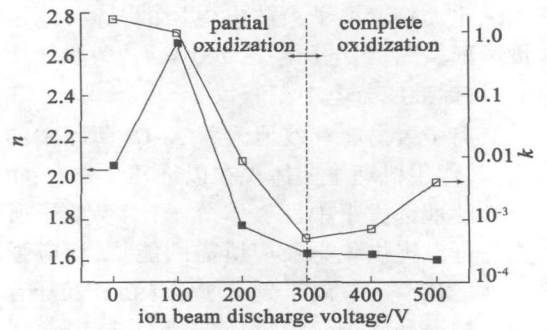


图5 离子源电压对薄膜光学常数的影响

Fig. 5 Optical constants of the films grown at various discharge voltages

薄膜密度,影响了薄膜的光学性能。

图6是不同离子束放电电压下 Al_2O_3 薄膜的沉积速率。从图中可以看出,放电电压对薄膜沉积速率影响较大。随着放电电压的增加,沉积速率快速增加,当电压达到300V时,沉积速率达到最大70nm/min,是未采用离子束辅助时沉积速率的5倍。但当进一步增加电压时,沉积速率开始有稍许下降。这主要是因为当离子源电压为0V时,靶面处在中毒态,沉积速率很低,100V时,由于Al膜氧化不完全,在此条件下所得到的薄膜含有较少的氧原子,因此厚度较薄,沉积速率也较低。随着电压增加,氧原子与Al原子反应的数量增加,薄膜的厚度也越来越厚,当电压达到300V时,可得到完全氧化的 Al_2O_3 薄膜,因此沉积速率也达到最大。但是当进一步增加电压时,沉积速率反而开始下降,这可能是因为当阳极电压增加时,氧离子的动能也会增加,因此离子的活性较大,与靶材反应生成较厚的介质层,因而影响了溅射速率。另外一个原因是当离子源电压大于300V时,较高的离子动能的轰击,使得薄膜产生再

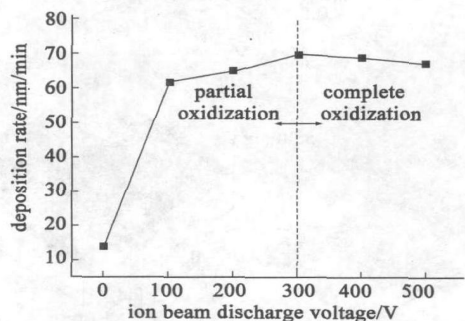


图6 离子源电压对薄膜沉积速率的影响

Fig. 6 The impact of discharge voltage on the deposition rates

溅射的现象, 减少了 Al 薄膜的厚度, 因此降低了氧化膜的沉积速率。

3 结论

本论文研究了氧离子能量对离子束辅助反应磁控溅射沉积 Al_2O_3 薄膜成分、结构、表面形貌、光学性能以及沉积速率的影响规律, 得出以下结论:

(1) 无氧离子束辅助沉积的薄膜氧含量较低, 远远低于理想配比, 随着离子束放电电压的升高, 薄膜的氧含量逐渐增高, 当电压超过 200 V 后, 薄膜的成分与 Al_2O_3 的标准成分基本相一致;

(2) 离子束放电电压的改变不足以促进非晶态的 Al_2O_3 薄膜转变为晶态;

(3) 氧离子辅助能够有效改善 Al_2O_3 薄膜的表面结构, 提高薄膜致密性, 使其表面平坦化, 但是过高的离子能量, 会导致大量缺陷的产生, 致使薄膜致密性下降;

(4) 利用氧离子束辅助溅射的 Al_2O_3 薄膜比无离子束辅助时制备的薄膜具有较高的折射率 n 和较低的消光系数 k , 即显示氧离子束辅助溅射的薄膜有较高的堆积密度和较低的光吸收;

(5) 沉积速率随着放电电压的增大而快速增加, 在电压为 300 V 时, 沉积速率达到最大 70 nm/min, 是未采用离子束辅助时沉积速率的 5 倍。

参 考 文 献

- [1] Abbott R A, Kamins T I. Solid State Technology[J], 1981, 24: 182
- [2] Zaininger K H, Waxman A S. IEEE Trans Electron Devices [J], 1969, 16(4): 333- 338
- [3] KadoYuichi, AritaYoshinobu. Journal of Applied Physics[J], 1987, 61(6): 2398- 2400
- [4] Higashi G S, Fleming C G. Applied Physics Letters[J], 1989, 55(19): 1963- 1965
- [5] Polman A. Journal of Applied Physics[J], 1997, 82(1): 1-

39

- [6] Martin P J, Macleod H A, Netterfield R P, et al. Applied Optics[J], 1983, 22(1): 178- 184
- [7] Edlou Samad M, Smajkiewicz Ali, Al Jumaily Ghanim A. Applied Optics[J], 1993, 32(28): 5601- 5605
- [8] Frach P, Heisig U, Gottfried Chr, et al. Surface and Coatings Technology[J], 1993, 59(1-3): 177- 182
- [9] Beßwenger S, Bäuer G, Dicken W, et al. Surface and Coatings Technology[J], 1993, 60(1-3): 624- 628
- [10] 林 晶, 刘 壮, 孙智慧, 等. 真空科学与技术学报 [J], 2009, 29: 91- 93
- [11] Ding X Z, Zhang F M, Liu X H, et al. Thin Solid Films [J], 1999, 346(1-2): 82- 85
- [12] Aisenberg S, Kinock F M. Materials Science Forum [J], 1990, 52-53: 1- 40
- [13] Wei Q, Narayan J. Internationals Materials Reviews [J], 2000, 45(4): 133- 164
- [14] Gottmann J, Kreutz E W. Surface and Coatings Technology [J], 1999, 116-119: 1189- 1194
- [15] Musil J. Surface and Coatings Technology [J], 1998, 109-101: 280- 286
- [16] Donald L S. Thin Film Deposition: Principles and Practice [C], McGraw-Hill, 1995: 8- 9
- [17] Ott A W, Klaus J W, Johnson J M, et al. Thin Solid Films [J], 1997, 292(1-2): 135- 144
- [18] 桑利军, 张跃飞, 陈 强, 等. 真空科学与技术学报 [J], 2010, 30(3): 293- 296
- [19] 王保玲, 吴兴惠, 柳清菊, 等. 云南大学学报 [J], 2002, A24(1): 56- 57
- [20] Signore M A, Rizzo A, Mirengi L, et al. Thin Solid Films [J], 2007, 515(17): 6798- 6804
- [21] Sjöén J, Karlsson L, Braun S, et al. Surface and Coatings Technology [J], 2007, 201(14): 6392- 6403
- [22] Valcheva E, Dimitrov S, Manova D, et al. Surface and Coatings Technology [J], 2008, 202(11): 2319- 2322
- [23] Hubler G K, Jacobson D C, Luzzi D E, et al. Material Research Society Symposium Proceeding [J], 1995, 354: 45