

文章编号: 1007-2780(2010)06-0792-06

反应溅射法制备氮化铝薄膜及 工作气压对其场发射性能的影响

李松玲, 王如志*, 赵 维, 王 波, 严 辉

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 采用反应磁控溅射法在不同工作气压(0.5~2.0 Pa)下沉积了一系列氮化铝(AlN)薄膜。研究发现, 在保持其他工艺参数不变的条件下, 工作气压对薄膜厚度的影响很小。场发射性能测试表明, 在较低的工作气压(0.5 Pa 和 0.7 Pa)下制备的 AlN 薄膜具有一定的场发射性能。扫描电子显微镜(SEM)图像显示, 在较高的工作气压(2.0 Pa)下制备的薄膜易产生空位及微空洞等缺陷, 使薄膜致密性下降。电子在薄膜中的输运因受到缺陷的散射而不能隧穿表面势垒进行发射。研究表明, 为获得具有良好场发射性能的 AlN 薄膜, 若采用反应磁控溅射法, 应选取较低的工作气压; 同时, 对于薄膜型阴极, 具有紧密晶粒结构及较小缺陷的薄膜可能具有更优异的场发射性能。

关 键 词: 氮化铝薄膜; 场发射; 工作气压; 缺陷

中图分类号: TN873 **文献标识码:** A

Effects of Pressure on Field Emission Characteristics of AlN Thin Films Prepared by RF Reactive Magnetron Sputtering

LI Song-ling, WANG Ru-zhi*, ZHAO Wei, WANG Bo, YAN Hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Aluminum nitride (AlN) thin films were prepared by radio frequency (RF) reactive magnetron sputtering at the pressure ranging from 0.5 Pa to 2.0 Pa. Keeping the invariant process parameters, the thickness of the films changed very small by changing the working pressure. The field emission (FE) measurement showed that the FE current can be observed only for these films prepared under the lower work pressure 0.5 Pa and 0.7 Pa. The scanning electron microscope (SEM) images showed that the films prepared with higher working pressure (2.0 Pa) are easy to form vacancy and micro-voids. Then electrons transport in the films will be scattered by the defects and can't tunneling through surface barrier and no FE appearing. It suggests that for AlN films prepared by RF reactive magnetron sputtering, to get excellent FE properties, a lower pressure may be better. The study also indicates that the films with more compact grains and smaller defects may have excellent FE properties.

Key words: AlN films; field emission; working pressure; defects

收稿日期: 2010-04-08; 修订日期: 2010-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 11074107); 北京市学术创新团队建设计划(No. PHR201007101); 北京市科技新星计划(No. 2008B10); 北京市自然科学基金(No. 1102006); 教育部留学回国人员科研启动基金

作者简介: 李松玲(1982-), 女, 内蒙古牙克石人, 硕士研究生, 主要研究方向是半导体薄膜的场电子发射。

* 通讯联系人, E-mail: wrz@bjut.edu.cn

1 引言

薄膜型场发射不同于尖端型场发射的几何场增强机制^[1-3],其场发射阴极具有制备工艺简单、薄膜容易实现大面积生长和器件寿命长等特点。为改善单层薄膜场发射性能,目前研究工作主要集中在开发新材料及材料改性两个方面^[4-5]。氮化铝(AlN)是一种重要的宽带隙半导体材料(带隙约 6.2 eV),具有负的电子亲和势(NEA)。具有负电子亲和势的材料在相同的外加电场作用下电子更易于逸出表面,从而得到更大的场发射电流^[6]。目前已有很多工作,如采用改变制备技术、调整工艺参数、进行表面处理等方法制备出场发射性能优异的 AlN 薄膜^[7-9]。AlN 具有高化学稳定性、高热传导率、低热膨胀系数等优良特性^[10],因此被认为是很有发展前途的薄膜型场发射阴极材料。

磁控溅射技术是一种非常成熟的制膜技术,具有制备工艺简单、成本低廉、能低温高速生长、可大面积成膜等特点。工作气压是溅射镀膜技术中一项重要的工艺参数。研究表明^[11-16],工作气压对薄膜的微结构及薄膜的沉积速率等都有一定的影响。溅射时气体形成的等离子体是一个复杂的物理状态,工作气压影响各种粒子到达基底的能量和沉积位置,从而改变薄膜的表面形貌、结晶质量和缺陷密度,进而影响薄膜的场发射性能。所以,研究工作气压对 AlN 薄膜的生长及场发射性能的影响具有重要的意义。

本文利用射频反应磁控溅射法,在不同工作气压下沉积了一系列 AlN 薄膜并探讨了其场发射性能。在保持其他工艺参数不变条件下,发现在较低气压下制备的 AlN 薄膜能观察到电子的隧穿发射。这为反应磁控溅射法制备 AlN 场发射薄膜提供了有益的参考。

2 实验

在射频磁控溅射真空室中,采用直径为 50 mm 的高纯 Al(99.99%)靶,靶材与基底间距为 6 cm,本底真空为 $(6\sim 8)\times 10^{-3}$ Pa。通入体积比为 4:1 的 Ar(99.99%)和 N₂(99.99%)混合气体,在 n 型单晶硅 Si(100)衬底上沉积 AlN 薄膜。在反应溅射薄膜之前,先以 150 W 的功率对靶材预溅射 60 min 以清除 Al 靶表面的氧化物等

杂质。反应溅射过程中基底不加热,溅射功率为 150 W,溅射时间为 90 min,工作气压分别为 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0 Pa。

采用东京精密公司的表面粗糙度仪(Surf-com480A)对薄膜进行厚度测量;采用 Xian-Chin-tek FTIR 1020 傅里叶红外光谱仪(FTIR)对薄膜的成分及化学键进行表征;使用“NT-MDT Solver P47”原子力显微镜(AFM)和 S4800 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)对薄膜进行表面形貌分析。场发射测试在超高真空(2×10^{-7} Pa)环境下进行,阳极为低阻 n-Si(111),阴极为 AlN 薄膜,阳极与阴极通过两根直径为 14 μm 的玻璃纤维隔离,样品面积约为 0.5 cm²。

3 结果与讨论

3.1 样品表征

连续的红外光与分子相互作用时,若分子中原子间的振动频率恰与红外光波段的某一频率相等就会引起共振吸收,光的透射强度减弱,从而得到红外吸收图谱。AlN 有 3 个红外吸收特征波数^[17-18]: 737, 665, 630 cm⁻¹。5 个样品的红外图谱相近,取 0.7 Pa 下制备的样品进行分析。图 1 中 500~900 cm⁻¹ 很宽且强的吸收谱带是 3 个特征波数共同作用的结果,表明薄膜的主要成分为 AlN。1 580 cm⁻¹ 和 2 210 cm⁻¹ 左右弱的吸收谱带说明薄膜表面或者分光计光路中有微量的 H₂O(3 300, 1 550 cm⁻¹) 和 CO₂(2 350 cm⁻¹)。图中没有形成 3 个尖锐的吸收峰,而是很宽的吸收谱带,是因为实验制备的非晶薄膜中 Al-N 键的键长、键角不一致,与六方纤锌矿 AlN 晶体中 Al-N 键的键长、键角有一定偏差。

粗糙度仪测量 5 个样品厚度均在 560 nm 左

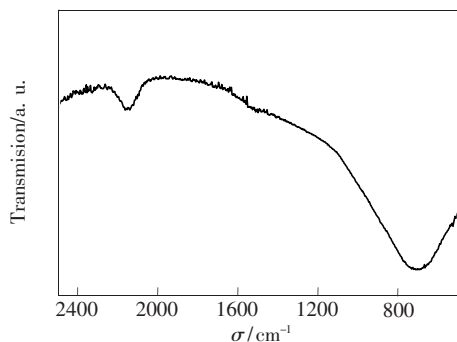


图1 AlN薄膜(0.7 Pa)的傅里叶红外吸收图谱
Fig. 1 IR transmittance spectrum of AlN film(0.7 Pa)

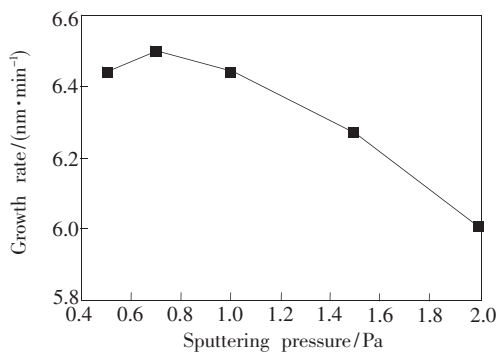


图 2 薄膜生长速率随溅射气压的变化

Fig. 2 Dependence of the growth rate of AlN layers on sputtering pressure

右。从图 2 可以看出,随着气压的变化,薄膜生长速率略有变化。研究工作气压对薄膜生长速率的影响可从分析等离子体内气体粒子与靶材、溅射原子之间的相互作用出发。由气体分子运动论可知,气体分子平均自由程 $\bar{\lambda}$ 和温度 T 及压强 P 有如下关系^[19]:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \quad (1)$$

其中 \bar{v} 为 1 s 内每个分子平均走过的路程, \bar{Z} 为 1 s 内每个气体分子与其他分子碰撞的次数, K 为玻耳兹曼常数, d 为气体分子直径。实验中气体分子直径不变,气体温度近似恒定。由公式(1)分析,随着工作气压增大,气体分子的平均自由程减小,气体分子的相互碰撞次数增加,随之二次电子发射增强,第三电离系数增大。根据气体放电理论^[20],电流密度公式如下:

$$j_0 = \frac{4\epsilon_0\mu_i V_c}{d_c^3} (1 + \gamma) \quad (2)$$

其中, j_0 为电流密度, γ 是汤生第三电离系数, d_c 是阴极位降区厚度, ϵ_0 是真空中介电常数, μ_i 是离子的迁移率, V_c 是阴极位降。在 0.5~0.7 Pa 阶段,由公式(1)分析可知,压强增大时,第三电离系数随之增大。根据公式(2),此时 j_0 将随之增大,放电加强。因此溅射能力增强,沉积速率增大。当工作气压过大时,随着压强的升高,放电进一步增强,虽然溅射靶材的能力增强,但是溅射原子与其他粒子的碰撞几率也大大增加,导致更多的溅射原子被散射或没有足够的能量吸附在衬底上。所以,1.0~2.0 Pa 阶段表现为更低的沉积速率。

3.2 场发射测试及其结果分析

利用电流密度-场强 (J - E) 曲线对 AlN 薄膜

的场发射性能进行分析。我们定义场发射电流密度为 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,阳极和样品之间的电场值为开启电场。由表 1 可知,溅射气压为 0.5 Pa 和 0.7 Pa 时,所制备的薄膜开启电场分别为 $54 \text{ V}/\mu\text{m}$ 和 $51 \text{ V}/\mu\text{m}$ 。如图 3 所示,0.5 Pa 和 0.7 Pa 样品在场强达到开启电场前电流密度很小,达到开启电场后电流密度迅速增加。这是因为在较低电场下,电子发射主要是热电子越过基底与样品界面层处的势垒进入导带,常温下注入导带的电子数量很少;同时,低电场下表面势垒高且宽,电子越过表面势垒的几率很小。所以,在较低的电场下只有少数电子可以向真空发射。在高电场下,能带弯曲较大,导带接近甚至低于费米能级,使得大量电子进入导带,而且势垒低且窄,电子易隧穿表面势垒而发射,所以在高电场下 AlN 薄膜表现出场发射特性。

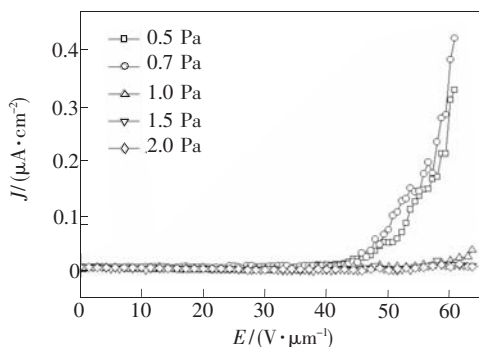
图 3 AlN 薄膜场发射 J - E 关系曲线Fig. 3 Field emission J - E curves of AlN films

表 1 不同工作气压下制备的 AlN 薄膜开启电场

Table 1 Threshold electric field of AlN films prepared under different sputtering pressure

工作气压 (Pa)	开启电场 ($\text{V}/\mu\text{m}$)
0.5	54
0.7	51
1.0	无场发射现象发生
1.5	无场发射现象发生
2.0	无场发射现象发生

对于较高工作气压(1.0, 1.5, 2.0 Pa)下制备的样品,在所测试场强范围内,3 个样品没有观察到场发射现象。本实验制备的 5 个样品厚度变化相对薄膜的厚度很小(5%左右),所以可以忽略薄膜厚度对场发射性能的影响。影响半导体场发射

的两个因素是电子的供给和隧穿, 按照 Cutler^[21] 场电子发射模型分析, 场发射过程分为 3 步:

- (1) 电子从基底在界面处越过肖特基势垒注入薄膜;
- (2) 电子在薄膜中运输;
- (3) 电子在薄膜与真空的界面处发射。

选取 0.5, 0.7, 2.0 Pa 气压下制备的 3 个样品来说明。因为基底都是 n 型 Si, 所以第一步内部发射的影响可以忽略, 场发射性能的不同取决于后两个过程。一方面, 场发射过程的第三步主要受薄膜的功函数和表面场增强因子影响。因为样品未经掺杂或表面处理等工艺改性, 所以功函数的变化可以忽略不计^[22]。图 4 是 3 个样品的 AFM 图, 粗糙度分别为 0.47, 0.54, 0.72 nm。2.0 Pa

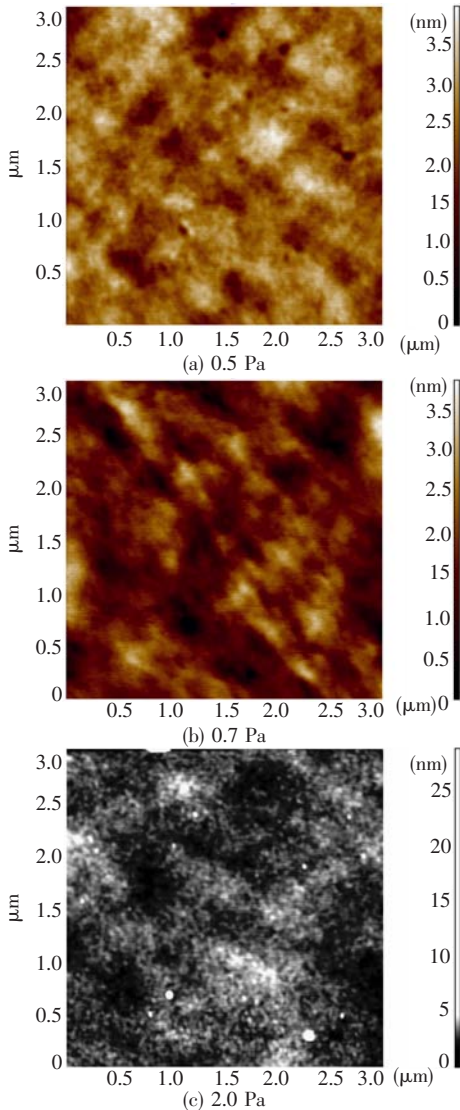


图 4 不同工作气压下制备的 AlN 薄膜 AFM 图
Fig. 4 AFM images of AlN thin films for various sputtering pressure

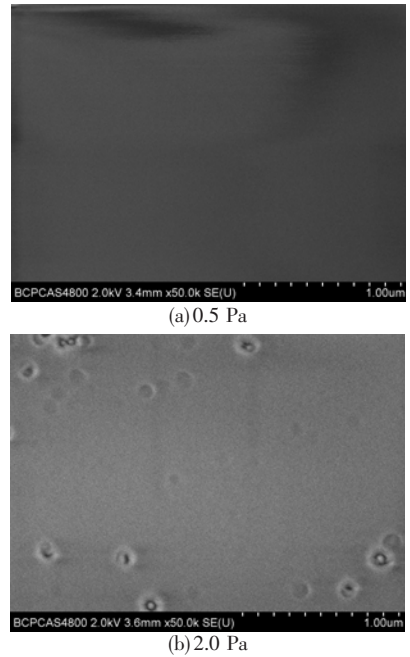


图 5 不同工作气压下制备的 AlN 薄膜 SEM 图
Fig. 5 SEM images of AlN thin films for various sputtering pressure

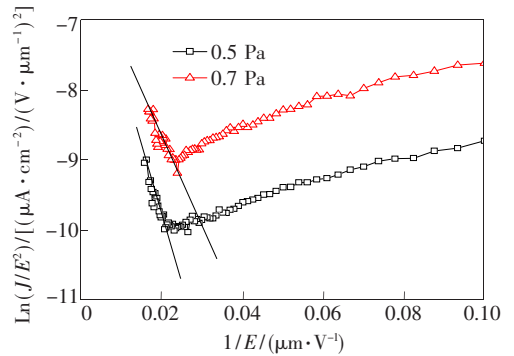


图 6 AlN 薄膜场发射 F-N 关系曲线
Fig. 6 Field emission F-N curves of AlN films

气压下制备的样品场增强因子最大, 电子应更容易隧穿表面势垒而发射, 但图 3 显示 2.0 Pa 工作气压下制备的样品没有场发射现象。另一方面, 电子在薄膜内部运输的过程中要受到晶格、杂质、缺陷等的散射, 使真空界面处的电子能量和数量发生变化。关于工作气压对薄膜微结构方面的影响已经有了很多研究^[12-15], 气压可以改变薄膜的结晶取向、结晶度、致密性、缺陷数量等。在较低的气压(0.5, 0.7 Pa)下, 溅射原子与其他粒子碰撞几率小, 平均自由程较长, 有更多的能量吸附到基底并且做进一步迁移运动, 所制备的薄膜缺陷较少, 膜层结构致密; 而高于 0.7 Pa 的气压下, 由

于溅射原子与其他粒子碰撞次数的增加使得到达基底的能量减少,薄膜更容易产生空位及微空洞等缺陷,导致薄膜的致密性下降。由图 5 可知,2.0 Pa 气压下制备的样品较 0.5 Pa 气压下制备的样品有更大的缺陷。因为电子在 1.0,1.5,2.0 Pa 气压下制备的薄膜中输运受到散射的影响大于场增强的作用,所以没有观察到场发射现象。

图 6 为 0.5 Pa 和 0.7 Pa 气压下制备的 AlN 薄膜的 Fowler-Nordheim(F-N)曲线。两个样品的 F-N 曲线都是非线性的,高场部分可近似看作一条直线,表明电子发射是通过隧穿表面势垒完成的。由图 6 可知,两个样品高场部分的斜率略有不同。理论上,电流密度与场强遵循 F-N 方程:

$$\ln(J/E^2) = -B\phi^{3/2}/\beta E + \ln(A\beta^2/\phi) \quad (3)$$

其中 A 和 B 为常数, J 为发射电流密度, ϕ 为功函数, E 为样品间场强, β 为场增强因子。直线斜率为 $k = -B\phi^{3/2}/\beta$,其中 B 相同,功函数变化忽略不计。因此,斜率的不同来源于表面形貌变化导致的几何场增强因子的不同。薄膜的表面形貌与沉积时溅射原子到达基底的能量直接相关。随着气压的变化,溅射原子的能量也随之发生改变,进而影响薄膜的表面形貌,使场发射性能发生改变。0.5 Pa 和 0.7 Pa 条件下制备的样品表面粗糙度分别为 0.47 nm 和 0.54 nm。公式(3)中,

$B = 6.83 \times 10^3 (\text{eV}^{-3/2} \cdot \text{V}\mu\text{m}^{-1})$, AlN 的功函数为 3.7 eV^[22],计算得到 0.5 Pa 和 0.7 Pa 气压下所制备样品的 β 约为 240 和 287,这也与相应的粗糙度相对应。

4 结 论

采用反应磁控溅射法,在只改变工作气压(0.5,0.7,1.0,1.5,2.0 Pa)的条件下制备了 AlN 薄膜。研究发现,工作气压对薄膜厚度的影响很小。场发射性能测试显示,在 0.5 Pa 和 0.7 Pa 下制备的样品具有一定的场发射性能,开启电场分别为 54 V/ μm 和 51 V/ μm 。F-N 曲线高场部分近似为一条直线,说明电子发射是通过隧穿表面势垒完成,直线斜率的不同归因于表面形貌的改变。在 1.0,1.5,2.0 Pa 气压下制备的样品观察不到电子的隧穿发射,这是因为在高气压条件下,溅射原子与其他粒子碰撞几率增加,使得吸附在基底的原子能量较低,无法进一步迁移,薄膜更容易产生空位及微空洞等缺陷,电子在薄膜中输运因受到缺陷的散射而使供给隧穿发射的电子能量降低,数量减少,所以观察不到场发射现象。研究表明,为获得具有良好场发射性能的 AlN 薄膜,在反应磁控溅射过程中应选取较低的工作气压。对于薄膜型阴极而言,具有紧密晶粒结构及较小缺陷的薄膜可能具有更优异的场发射性能。

参 考 文 献:

- [1] Brodie I, Schwoebel P R. Vacuum microelectronic devices [J]. *Proceeding of the IEEE*, 1994, 82(7):1006-1034.
- [2] Mahanandia P, Arya V, Bhotla P V, et al. semialigned carbon nanofibers grown on cylindrical copper surface [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(8):083108(1-3).
- [3] Joseph P T, Tai N H, Lee C Y, et al. Field emission enhancement in nitrogen-ion-implanted ultrananocrystalline diamond films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103(4):043720(1-7).
- [4] You J B, Zhang X W. Enhancement of field emission of the ZnO film by the reduced work function and the increased conductivity via hydrogen plasma treatment [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(26): 262105(1-3).
- [5] Thapa R, Saha B, Chattopadhyay K K. Enhanced field emission from Si doped nanocrystalline AlN thin films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, 255(8):4536-4541.
- [6] Huang A P, Paul K, Wu X L, et al. Enhanced electron field emission from oriented columnar AlN [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(25):251103(1-3).
- [7] Zhao Q, Feng S Q, Zhu Y Z, et al. Annealing effects on the field emission properties of AlN nanorods [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(11):S351-S354.
- [8] Tang Y B, Cong H T, Wang Z M, et al. Catalyst-seeded synthesis and field emission properties of flowerlike Si-doped AlN nanoneedle array [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(25): 253112(1-3).
- [9] Wang Y X, Li Y A, Feng W, et al. Influence of thickness on field emission characteristics of AlN thin films [J].

- App. Surf. Sci.*, 2005, 243(1-4):394-400.
- [10] Ji X Y, Zhang Q Y, Lau S P, *et al.* Temperature-dependent photoluminescence and electron field emission properties of AlN nanotip arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(17): 173106 (1-3).
- [11] Bian H J, Chen X F, Pan J S, *et al.* Excellent field emission from Effects of sputtering pressure on the field emission properties of N-doped SrTiO₃[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, 255(9):4867-4872.
- [12] Vashaei Z, Aikawa T, Ohtsuka M, *et al.* Influence of sputtering parameters on the crystallinity and crystal orientation of AlN layers deposited by RF sputtering using the AlN target [J]. *Crystal Growth*, 2009, 311(3): 459-462.
- [13] Yue S L, Shi C Y. Enhanced electron field emission from oriented AlN films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(9): 094908(1-4).
- [14] Lee J H. Effects of sputtering pressure and thickness on properties of ZnO:Al films deposited on polymer substrates [J]. *J. Electroceram*, 2009, 23(1-4):512-518.
- [15] Hwang D K, Oh M S, Choi Y S, *et al.* Effect of pressure on the properties of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio frequency-magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(16):161109(1-3).
- [16] Negi S, Bhandari R, Rieth L, *et al.* Effect of sputtering pressure on pulsed-DC sputtered iridium oxide films [J]. *Sensor and Actuators B:Chemical*, 2009, 137(1): 370-387.
- [17] Seki K, Xu X Q. Room-temperature growth of AlN thin films by laser ablation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60(18):2234-2236.
- [18] Wu Q, Hu Z, Wang X Z, *et al.* Synthesis and optical characterization of aluminum nitride Nanobelts [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(36):9726-9729.
- [19] 程守洙, 江之久. 普通物理学 [M]. 北京: 教育出版社, 1982.
- [20] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996.
- [21] Cutler P H, Miskovsky N M, Lerner P B, *et al.* The use of internal field emission to inject electronic charge carriers into the conduction band of diamond films;a review [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, 146(1-4): 126-133.
- [22] Zhao Q, Xu J, Xu X Y, *et al.* Field emission from AlN nanoneedle arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(22): 5331-5333.

文章编码的识读

为了便于期刊文章的检索、查询、全文信息索取和远程传递以及著作管理,凡具有文献标识码的文章均可标识一个数字化的文章编号,其中 A(理论与应用研究学术论文(包括综述报告))、B(实用性技术成果报告(科技)、理论学习与社会实践总结(社科))、C(业务指导与技术管理性文章(包括领导讲话、特约评论等))三类文章必须编号。

文章编号由期刊的国际标准刊号、出版年、期次号及文章的篇首码和页数五段共 20 位数字组成,其结构为:XXXX-XXXX(YYYY)NN-PPPP-CC,其中 XXXX-XXXX 为文章所在期刊的国际标准刊号(ISSN),YYYY 为文章所在期刊的出版年,NN 为文章所在期刊的期次,PPPP 为文章首页所在期刊页码,CC 为文章页数,“-”为连字符。该编号在全世界范围内是该文章的惟一标识。

文章编号由各编辑部给定,中文文章编号的标识为“文章编号:”或[文章编号]。如:文章编号:1007-2780(2003)02-0097-04 为发表在《液晶与显示》2003 年第 2 期第 97~100 页(共 4 页)上题为“液晶中聚合物网络的形貌研究”(作者:杨文君等)一文的文章编号。