

MgO 薄膜的制备方法及其工艺条件对薄膜特性的影响

王志俊, 胡礼中, 王兆阳, 赵 杰, 张贺秋

(大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室及物理系, 辽宁 大连 116024)

摘 要 综述了 MgO 薄膜的主要制备方法, 包括电子束蒸发、脉冲激光沉积、磁控溅射、金属有机物化学气相沉积、分子束外延和溶胶-凝胶法等。阐述了各种方法在制备 MgO 薄膜方面的优点和不足, 重点讨论了不同的生长条件对薄膜结晶取向、表面形貌等性质的影响。

关键词 制备方法; MgO 薄膜; 结晶取向; 表面形貌

中图分类号 TB43

文献标识码 A

文章编号 1006-7086(2006)01-0041-05

GROWTH METHODS AND INFLUENCE OF CONDITIONS ON PROPERTIES OF MgO THIN FILMS

WANG Zhi-jun, HU Li-zhong, WANG Zhao-yang, ZHAO Jie, ZHANG He-qiu

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, Electron Beams and Department of
Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The main methods of preparing MgO thin films, including Electron-beam evaporation, PLD, Magnetron sputtering, MOCVD, MBE and Sol-gel were reviewed. The advantages and shortcomings of these methods in MgO film preparation are represented. The effects of different growth conditions on crystalline orientations and surface morphology of MgO thin film are discussed.

Key words: method; MgO thin film; crystalline orientation; surface morphology

1 引言

近几年来,氧化物薄膜由于在微电子器件领域的潜在应用而被广泛研究。但是,许多氧化物薄膜不能直接外延生长在特定的衬底上,因为当衬底温度很高时,它们和衬底材料发生化学反应或者发生相互扩散,同时也存在晶格失配的问题,大大降低了氧化物薄膜和衬底材料的性能,这就需要一种合适的材料作为缓冲层来阻止这些不良现象的发生。MgO 薄膜具有良好的热稳定性和化学不活泼性,因而非常适合做功能性氧化物薄膜的缓冲层。同时,它也是高温超导体薄膜^[1]和钙钛矿薄膜的缓冲层,可以在各种衬底上进行生长,例如 Si、GaAs、Al₂O₃、Fe、Ag、Mo 等。因而用它代替块状 MgO 单晶作为衬底,不但可以节省实验费用,也实现了功能性薄膜材料与传统半导体衬底材料的集成问题,实现了功能性薄膜材料在集成电路和器件中的应用。然而,功能性薄膜材料生长的好坏直接受到 MgO 薄膜质量的影响,例如, MgO 薄膜的结晶取向将影响到功能性薄膜的结晶取向,其表面的粗糙度会对功能性薄膜的结构产生很大影响。所以生长出优质的 MgO 薄膜是获得性能优异的功能性薄膜的基础和保证,研究它的生长技术是一项基础而重要的工作。

MgO 薄膜的制备方法有很多种,主要有电子束蒸发 (Electron-beam evaporation)、脉冲激光沉积 (PLD)、磁控溅射 (Magnetron sputtering)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延(MBE)和溶胶-凝

收稿日期 2005-08-03.

作者简介:王志俊(1980-),男,辽宁省大连市人,硕士,从事半导体材料与器件研究。

胶法(Sol-gel)等。作者介绍了各种方法的基本原理以及在制备中的优点和存在的不足,并讨论了工艺条件对薄膜特性的影响。

2 MgO 薄膜的制备方法及其工艺条件对薄膜特性的影响

不同的制膜方法具有不同的特点,制备方法的不同必将影响薄膜的性质,譬如结晶取向、表面粗糙度、致密性等。不同的应用对薄膜质量的要求也不尽相同,这就需要选用不同的制备方法,即了解不同的制备方法,为薄膜的制备提供更多的选择。

2.1 电子束蒸发

电子束蒸发的原理是灯丝在高温状态下发射出电子,在电场的作用下,这些电子向阳极运动并被电场加速。这样高速运动的电子流在一定的电磁场作用下被汇聚成细束并轰击到被镀材料的表面,使其蒸发沉积在待镀衬底上。电子束加热可以蒸发高熔点材料。工作时聚焦电子束能量高度集中,使蒸发材料的局部表面可达到 3 000~4 000 °C 高温,因而使高熔点的材料蒸发。通过调节电子束的加速电压和束流,就能准确而方便地调节与控制蒸发的温度。由于蒸气分子动能很大,所以能够得到比较牢固致密的薄膜。另外,电子束蒸发方法具有很高的沉积速率,是制备 MgO 薄膜最常用的方法之一。

该方法制备 MgO 薄膜时,衬底温度对薄膜的结构和表面形貌影响很大。Jeong Soo Lee 等^[2]在 SiO₂/Si 体系上生长了(111)择优取向的 MgO 薄膜。加速电压为 5.4 kV,源材料为 MgO 单晶,氧压为 6.65×10^{-3} Pa,衬底温度从室温变化到 300 °C,观察了衬底温度对薄膜生长的影响。结果表明,在 SiO₂/Si 体系上生长 MgO 薄膜,尽管随着衬底温度的升高,(100)取向变得越来越明显,但薄膜的主要取向还是(111);TEM 观测得出在薄膜生长的初期阶段具有非常好的晶粒,晶粒为柱状结构,表面处的平均晶粒尺寸约为 40 nm。T.W.Kim 等^[3,4]在 p-GaAs(100)和 p-InP(100)衬底上分别在 250、200 °C 时生长出了光滑致密的(110)择优取向的 MgO 薄膜。放电电压为 2.5 kV,源材料为多晶 MgO(纯度为 99.999%),生长室压力为 2.66×10^{-4} Pa,电子束流 7 mA。研究表明,对于 GaAs 衬底,当沉积温度低于 250 °C 时,薄膜存在化学失配的问题;高于 450 °C 时,存在明显的互扩散现象。对于 InP 衬底,当沉积温度低于 150 °C 时,薄膜存在化学失配问题;高于 350 °C 时,存在明显的互扩散问题。薄膜的表面粗糙度为 2~3 nm,生长速率为 0.06~0.20 nm/s。Akira Sugawara 等^[5]在 MgO(110)衬底上同质外延 MgO 薄膜,生长速率为 7.2 nm/min。研究发现,改变沉积温度,生长的 MgO 薄膜的表面形貌也随之变化。总之,利用电子束蒸发的方法可以在较低的温度和较低的真空度下生长出质量较好的 MgO 薄膜。

2.2 脉冲激光沉积

PLD 法是近年来应用非常广泛的薄膜制备方法之一,也是研究 MgO 薄膜性质普遍采用的制备方法。其原理是将准分子激光器所产生的高功率脉冲激光束聚焦作用于靶体材料表面,由于靶材吸取激光束能量,使表面产生高温及熔融,形成局域化的高浓度等离子体。这种等离子体继续与激光束作用并吸取激光束能量,进一步电离产生高温高压等离子体。高温高压等离子体经过一个绝热膨胀发射的过程迅速冷却,到达靶对面衬底上沉积而形成薄膜。采用该方法可以制得与靶材成分一致的薄膜;易于在低温下原位生长出取向一致的织构膜或单晶膜;具有灵活的换靶装置,易于生长出多层薄膜结构,适用范围广泛。

用 PLD 法生长 MgO 薄膜时,通常使用 KrF 准分子激光器(波长 248 nm),采用高纯 O₂ 作为环境气体,氧压在 10^{-3} ~1 Pa 间。利用该方法可以制取各种取向的高质量 MgO 薄膜。Judith G. Lisoni 等^[6]在蓝宝石衬底上生长了 MgO 薄膜,作为生长 BaTiO₃ 薄膜的缓冲层。实验中用 Mg 靶而不用 MgO 靶,是因为在波长为 248 nm 时,MgO 对光子的吸收率很低。研究表明,当温度低于 630 °C 时,MgO 层为非晶或多晶,晶粒尺寸为几十纳米;在 630 °C 左右时,(100)取向的 MgO 以微晶形成。随着生长温度的升高,外延生长质量有所改善,(100)取向的 MgO 薄膜在 750 °C 和 860 °C 之间时质量最好。在生长温度高于 630 °C 时制得的 MgO 薄膜的平均均方根粗糙度为 2 nm。X.Y.Chen 等^[7]采用了“两个阶段”的生长模式,在 Si(100)衬底上选择生长了结晶取向分别为(111)、(110)和(100)的 MgO 薄膜;第一阶段用来选择生长特定取向的 MgO 薄膜;第二阶段用来改善薄膜的结

晶质量。他们认为 MgO 薄膜的结晶取向只受初期生长阶段的衬底温度影响,而与环境氧压和衬底表面状态无关。通过适当调节后期的生长条件,可以有效改善薄膜的结晶质量。最新研究表明^[8],氧压明显影响 MgO 薄膜的结晶度和表面粗糙度,用 PLD 法可以生长出原子尺度粗糙度的 MgO 薄膜,它的均方根粗糙度可低于 0.82 nm。这种 MgO 薄膜足以用来做其他功能性薄膜生长的缓冲层。同电子束蒸发法相比,不难看出利用 PLD 法生长高质量的 MgO 薄膜需要相对高的衬底温度。但是它通过配合外接装置,如 RHEED 等,更容易控制薄膜的生长。该方法不足之处在于无法精确控制膜厚,很难制备出原子层尺度的超薄型薄膜;另外,PLD 设备比较昂贵。

2.3 磁控溅射

溅射的原理是入射离子轰击靶材表面,使靶材原子或分子按照相应的方向射出。溅射沉积的薄膜致密度高,与衬底的黏附性好,薄膜的成分与靶材具有较好的一致性。溅射技术的最新成就就是磁控溅射,其原理是利用磁场将加速的正离子约束在靶面,溅射出靶面原子或分子并沉积在待镀衬底表面。磁控溅射通常分为直流磁控溅射和射频磁控溅射。在溅射过程中,通入一定活性气体以获得所需特性的薄膜,这就是反应磁控溅射^[9]。将现有的薄膜生长技术进行适当交叉组合,可以形成一些新的薄膜制备技术。

Jung Heon Lee 等^[10]研究表明,改变沉积条件可以改变膜的特性。例如,随着工作压力的增加,结晶度变差,表面粗糙度降低,膜的致密性增加而晶粒尺寸基本不变。随着射频功率的增加,表面粗糙度和晶粒尺寸都变大而膜的致密性变小。他们同时指出,MgO 膜的水合反应受膜的致密性和晶粒大小的影响。R.Soto 等^[11]用脉冲直流磁控溅射的方法生长了 MgO 薄膜。在实验中,用 99.98%纯度的 Mg 作金属靶,用 Ar 作保护气体,O₂ 作反应气体,沉积速率为 0.25~3.30 nm/min。研究表明,沉积速率受放电功率和氧气含量的影响。利用该方法成功地解决了用 MgO 靶时频繁的火花放电现象且具有更高的产率和薄膜质量。Kyung H.Nam 等^[12]对传统的磁控溅射系统进行了简单的改造,开发了一种双网格辅助磁控溅射系统,即在靶材和衬底之间加上 2 个网格。研究表明,双网格辅助磁控溅射系统,能够产生比传统的磁控溅射系统更高密度的等离子体,由该系统合成的 MgO 薄膜具有致密的结构和光滑的表面。

2.4 分子束外延

MBE 的基本过程是在超高真空(10^{-6} ~ 10^{-8} Pa)条件下,不同强度和不同化学成分的多个热分子束射到一个被加热到一定温度的单晶衬底上,通过这些热能分子和衬底表面的相互作用而生成单晶薄膜。这种生长机理,使 MBE 技术不仅可以生长原子数量级厚度的极薄膜层,而且可以分别控制各组分的束射强度,以保证其化学组分和掺杂浓度严格可控。MBE 的特点是生长速率很慢,一般为 0.1 μ m/h,因此可以非常精确地控制外延层的厚度。同时,由于生长温度不高,故可以避免有害的互扩散问题。溅射炉的温度和快门挡板可用计算机精确监控,这样生长层的组分可连续变化或使掺杂的浓度呈陡峭分布。这些独特的优势已使 MBE 成为薄膜晶体生长中最重要的生长技术之一。

利用 MBE 技术,可以生长出超薄、高结晶度且表面光滑的 MgO 薄膜,能够满足现代集成电路高集成度的要求。Agus Setiawan 等^[13]利用等离子体增强型 MBE(P-MBE)制备了 MgO 薄膜,作为 ZnO 薄膜的缓冲层。研究表明,在低温下(490 $^{\circ}$ C)生长的 MgO 薄膜在高温(800 $^{\circ}$ C)下退火,可以得到原子尺度粗糙度的表面并使位错密度减小,从而使 ZnO 薄膜的质量大大提高。

2.5 金属有机物化学气相沉积

MOCVD 是最近二三十年来发展起来的薄膜制备技术,是化学气相沉积(CVD)技术的一种。化学气相沉积,是气相物质在高温下通过化学反应而生成固态物质并淀积在衬底上的成膜方法,具体地说,就是挥发性的金属卤化物和金属有机化合物等与 H₂、Ar 或 N₂ 等运载气体混合后,均匀地送到反应室内的衬底上,通过热解、还原、氧化、水解、歧化或聚合等化学反应,在衬底上形成薄膜的方法。MOCVD 法是采用 II、III 族的有机化合物和 V 族、VI 族元素的氢化物作为生长源材料,以热分解反应在衬底上进行气相外延。

利用 MOCVD 方法制备 MgO 薄膜,金属源可以使用 Mg(acac)₂(acac=2,4-pentanedionate 或 acetylacetonate anion)或 Mg(tmhd)₂(tmhd=2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate anion)等,利用 Ar 或 N₂ 做载气,衬底温度在 400 $^{\circ}$ C 以上。B.S.Kwak 等^[14]分别在熔凝石英衬底和 Si(100)衬底上生长了 MgO 薄膜。当衬

底温度为 740 °C 时,在熔凝石英上可以生长出 100%(100)取向的 MgO 薄膜,而在 Si(100)衬底上,却出现了多种取向,在 650 °C 时表现为(100)择优取向。研究表明,衬底温度和薄膜厚度都会对薄膜的结晶度产生影响。曾建明等^[15]用常压 MOCVD 方法分别在 Si(100)、SiO₂/Si(100)和 Pt/Si(100)上生长 MgO 薄膜。薄膜均匀致密,结晶性和取向性都很好,衬底温度在 400~680 °C 间,在所有的衬底上都是(100)取向。他们认为,这是因为采用了垂直生长方式,比水平生长方式的生长速率快,使得表面扩散等促使 MgO 薄膜取向性发生改变的因素来不及起作用或影响很小的结果。Jin-Hyo Boo 等^[16]分别在 Si(100)和 *c* 面蓝宝石衬底上生长了 MgO 薄膜。研究表明,衬底或源的类型和生长温度是影响结晶取向或结晶度的重要因素。E.Fujii 等^[17]用等离子体增强型 MOCVD(PEMOCVD)在玻璃衬底上(当 400 °C 时)分别得到了(110)和(100)取向的 MgO 薄膜,研究了生长条件对薄膜取向的影响。结果表明,用 PEMOCVD 法制备 MgO 薄膜时,结晶取向随着 O₂ 和载气流量的增加从(110)变化到(100)。同时,结晶取向也和生长过程中的总压力有关,随着总压力的增加,结晶取向也是从(110)变化到(100);但是当总压力超过 399 Pa 时,薄膜的结晶度变差。他们认为,形成(110)取向薄膜的原因是 O/Mg 比较低,而形成(100)取向的原因是 O/Mg 比较高。然而,在增加载气流量以改变薄膜结晶取向的情况下,则是因为总压力起作用的结果。

MOCVD 和 MBE 相比,除了同样具有超薄层、陡界面外延生长的特点外,还具有处理挥发性物质的明显优势,且便于大规模生产,因而更具实用价值。

2.6 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶是无机物或金属醇盐经过溶液、溶胶、凝胶而固化,再经热处理而形成的氧化物或其他化合物固体的方法。这种方法的基本过程包括源物质-溶胶-凝胶-热处理-材料。其特点为纯度高,均匀度好,化学计量可精确控制,可达到分子水平,低温、易操作,有利于大面积采用等,是目前制备无机薄膜普遍采用的一种方法。

利用该方法制备 MgO 薄膜,一般将镁的无机盐或有机醇盐溶于有机溶剂中,制成溶胶并涂敷到衬底表面,然后在 400 °C 左右进行热处理。通常要对薄膜进行退火处理以改善薄膜的结晶度。Jong-Gul Yoon 等^[18]用溶胶-凝胶的方法分别在 Si(111)和 Si(100)衬底上制得了(111)取向的 MgO 薄膜。研究表明,MgO 薄膜的结晶取向不受衬底的取向影响,但是在 Si(111)衬底上更容易生长(111)取向的 MgO 薄膜,因为它们具有相似的结构。他们认为,在 Si 衬底上得到的 MgO 薄膜为(111)取向,是因为衬底与潮湿的薄膜作用产生了 Si-O-Mg 层的缘故。MgO 薄膜的结晶度也受胶棉液用量和退火温度的影响^[19]。

3 结 论

不同的制备方法具有不同的特点,得到的 MgO 薄膜也具有性质上的差异。利用电子束蒸发的方法生长 MgO 薄膜具有很快的沉积速率,可以大规模沉积,生长的 MgO 薄膜表面光滑,结构致密,但是在 GaAs 和 InP 上生长时,存在界面扩散和化学失配的问题;用 PLD 法生长 MgO 薄膜,可以选择性控制其结晶取向,且生长的薄膜可以达到原子尺度粗糙度,结晶度很高,非常适合做功能性薄膜的缓冲层,但是该方法很难精确控制薄膜厚度,无法大规模生产,且设备昂贵;溅射的方法虽然能够生长出质量良好的 MgO 薄膜,但是高能离子轰击薄膜表面难免对表面造成损伤,引进缺陷,且靶材的利用率很低;MBE 是十分先进的薄膜制备技术,可以制备出高质量、超薄的 MgO 薄膜,能够满足超高集成度的要求,但是不宜大规模生产;MOCVD 法也可以制备出高质量的超薄 MgO 薄膜,可以大规模进行生长,但气态源物质往往具有毒性;溶胶-凝胶法是传统的薄膜制备方法,被广泛的使用,具有纯度高,均匀度好,化学计量可精确控制,能达到分子水平,低温、易操作,有利于大面积采用等特点,但是用该方法制备的 MgO 薄膜质量无法同其他方法制备的 MgO 薄膜相比。总之,各种方法都有其优点和不足。将现有的薄膜制备技术进行交叉组合,把它们的优点有机结合起来,取长补短,形成新的薄膜制备技术,一定会制备出更高质量的 MgO 薄膜。

参考文献:

- [1] BEREZIN A B, YUAN C W. Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} thin films grown on sapphire with epitaxial MgO buffer layers[J]. Applied Physics

- Letters, 1990, 57(1): 90~92.
- [2] LEE J S, RYU B G, KWON H J, *et al.* Texture and cross-sectional microstructure of MgO films grown on silicon dioxide by electron-beam evaporation[J]. Thin Solid Films, 1999, 354: 82~86.
- [3] KIM T W, YOU Y S. Microstructural and Electrical Properties of MgO Thin Films Grown on p-GaAs (100) Substrates[J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36: 747~754.
- [4] KIM T W, YOU Y S. Microstructural and electrical properties of MgO thin films grown on p-InP(100) substrates at low temperature[J]. Applied Surface Science, 2001, 180: 162~167.
- [5] SUGAWARA A, MAE K. Faceting of homoepitaxial MgO(110) layers prepared by electron beam evaporation[J]. Surface Science, 2004, 558: 211~217.
- [6] LISONI J G, SIEGERT M, LEI C H, *et al.* The growth of MgO buffer layers on sapphire for the epitaxy of BaTiO₃ optical thin films[J]. Thin Solid Films, 2001, 389: 219~226.
- [7] CHEN X Y, WONG K H, MAK C L, *et al.* Selective growth of (100)-, (110)-, and (111)-oriented MgO films on Si(100) by pulsed laser deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(9): 5728~5734.
- [8] CHEN TONG LAI, LI XIAO MIN, ZHANG SAM, *et al.* Oxygen-pressure dependence of the crystallinity of MgO films grown on Si(100) by PLD[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 270: 553~559.
- [9] 李智, 崔敬中, 李冠斌, 等. 反应磁控溅射对沉积 Ti_xAl_{1-x}N₂ 热控薄膜研究[J]. 真空与低温, 2005, 11(1) : 34~39.
- [10] LEE J H, EUN J H, PARK S Y, *et al.* Hydration of r.f. magnetron sputtered MgO thin films for a protective layer in AC plasma display panel[J]. Thin Solid Films, 2003, 435: 95~101.
- [11] SOTO R, MERGUI S, SCHMIDT P E. Electrical and mechanical properties of MgO thin films on GaAs[J]. Thin Solid Films, 1997, 308~309: 611~614.
- [12] NAM K H, JUNG M J, HAN J G, *et al.* Synthesis of high-density MgO films by a novel magnetron sputtering system [J]. Vacuum, 2004, 75: 1~6.
- [13] SETIAWAN A, KO H J, HONG S K, *et al.* Study on MgO buffer in ZnO layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on Al₂O₃ (0001)[J]. Thin Solid Films, 2003, 445: 213~218.
- [14] KWAK B S, BOYD E P, ZHANG K, *et al.* Metalorganic chemical vapor deposition of [100] textured MgO thin films[J]. Applied Physics Letters, 1989, 54(25): 2542~2544.
- [15] 曾建明, 王弘, 尚淑霞. 常压 MOCVD 制备 MgO 薄膜的研究[J]. 功能材料, 1996, 27(4): 342~346.
- [16] BOO JIN-HYO, LEE SOON-BO, YU KYU-SANG, *et al.* Growth of magnesium oxide thin films using single molecular precursors by metal-organic chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films, 1999, 341: 63~67.
- [17] FUJII E, TOMOZAWA A, TORII H, *et al.* Preferred orientations and microstructure of MgO films prepared by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films, 1999, 352: 85~90.
- [18] YOON JONG-GUL, KIM K. Growth of (111) oriented MgO film on Si substrate by the sol-gel method[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(20): 2661~2663.
- [19] 武光明, 符晓荣, 林成鲁. 溶胶-凝胶法制备 MgO 薄膜的研究[J]. 功能材料, 1999, 30(6): 631~632.

新 书 预 告

由东北大学徐成海教授任主编,巴德纯教授(东北大学)、于溥教授级高工(沈阳真空技术研究所)、达道安研究员(航天部 510 所)、张世伟副教授(东北大学)任副主编的“真空工程技术”一书将于 2006 年上半年由化学工业出版社出版。全书约 200 万字,分上、下两册。上册共 15 章,内容包括真空技术基础、真空泵、真空测量仪器、真空阀门、密封等零部件以及真空容器和真空系统设计计算等;下册共 17 章,主要内容是真空技术在各工业领域中的应用,包括冶金、热处理、镀膜、干燥、浸渍、包装、蒸馏、过滤、输送、绝热、航天、核工业领域,还有真空工程材料与工艺等。本书应该是当前真空工程技术界内容较全面的工程技术书籍之一。本书请中国工程院院士闻立时研究员撰写了序言,聘请了真空界知名人士杨乃恒教授为顾问委员会主任委员,李云奇教授、姜曼昌高工、范垂祯研究员、张树林教授为顾问委员会副主任委员。合肥工业大学胡焕林教授等十几位真空科技工作者参加了编写工作。

(东北大学 张志军 供稿)