

文章编号 :1003-8213(2007)02-0028-06

# PECVD 法制备的 ZnO 薄膜结晶性能的影响

王应民<sup>1,2,3</sup>, 孙云<sup>1,3</sup>, 杜楠<sup>2</sup>, 蔡莉<sup>2</sup>, 李禾<sup>2</sup>, 程国安<sup>4</sup>

(1. 南开大学 光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071; 2. 南昌航空工业学院 材料科学与工程学院, 南昌 330034; 3. 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071; 4. 北京师范大学 材料系, 北京 100871)

**摘要:**报道了在等离子体作用下,以 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 为氧源, Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 为锌源, N<sub>2</sub> 为载气, 在 Si(111) 衬底上采用自行设计等离子体化学气相沉积 (PECVD) 装置来生长的 ZnO 薄膜。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、原子力显微镜 (AFM) 和场发射扫描电镜分别对不同衬底温度生长的薄膜样品进行了组成、表面和横截面的形貌表征, 并且测试了薄膜的 PL 谱。研究表明, 衬底温度直接影响薄膜的结晶质量。随衬底温度的升高, ZnO 薄膜的结晶取向性开始增强, 晶粒尺寸增大。在衬底温度约为 450 时, 生长的 ZnO 薄膜有很强的择优取向性。

**关键词:** Si(111); ZnO 薄膜; 等离子体增强化学气相沉积; X 射线衍射仪; 原子力显微镜

**中图分类号:** O482.31 **文献标识码:** A

## 1 引言

ZnO 是具有纤锌矿晶体结构的直接宽禁带带隙半导体材料, 室温下带隙能量为 3.37 eV、激子结合能高达 60 meV, 它具有许多优良的物理化学特性, 在表面声波器件、透明电极、太阳电池、发光器件等领域有着很大的应用潜力。生长 ZnO 薄膜多采用蓝宝石衬底, 但是价格较贵, 且不易解理, 难以与其他光电器件集成, Si 不但容易解理, 且价格便宜, 易于与光电器件集成, 所以在 Si 衬底上生长 ZnO 薄膜具有重要的意义。

制备 ZnO 薄膜的方法主要有 MOCVD<sup>[1-2]</sup>, MBE<sup>[3-5]</sup>, PECVD<sup>[6-7]</sup> 以及磁控溅射<sup>[8-10]</sup>。气相法生长的薄膜具有成膜均匀、致密, 电学和光学性能稳定等特点, 锌源一般采用 Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 氧源多为 N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>。由于 N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 与 Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 反应非常剧烈, 在晶格失配较大的衬底上非常容易生长出多取向的晶体结构, 直接影响了薄

膜的质量; 采用等离子体激发 CO<sub>2</sub> 产生氧源, 生长出的 ZnO 薄膜比较致密、择优取向性较好, 但产生的氧源效率低, 沉积时间较长, 同时要求等离子体激发 CO<sub>2</sub> 能量非常高, K. Haga<sup>[11]</sup> 等人用 1.8 kV ~ 4.5 kV 交流高压来激发 CO<sub>2</sub> 使其产生氧源, 发现在 3.6 kV ~ 4.5 kV 交流高压激发 CO<sub>2</sub> 产生氧源, 生长的薄膜质量较好。但在如此高的电压下, 有可能给薄膜带来碳污染问题, 直接影响薄膜的应用; 范希武<sup>[12-13]</sup> 等人采用二乙基锌、二氧化碳混合气源, 在射频功率为 35 W、不同的衬底温度下, 制备 ZnO 薄膜, 研究表明, 在衬底温度为 230 时, 薄膜的择优取向较好, (002) 半高宽 (FWHM) 为 0.26°。在本研究中, 以二乙基锌为锌源, 在等离子体作用下的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 为氧源, 来制备 ZnO 薄膜。在实验中通过使用直流低压, 以比较低的激发能量使 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 发生化学反应, 产生氧源, 同时也很好地解决了薄膜被碳沾污的问题。

在本研究之前, 曾以快报的形式简单地报道了

收稿日期: 2006-09-25; 修订日期: 2006-11-12

基金项目: 江西省材料中心基金资助项目 (ZX200401007); 南昌航空工业学院博士基金资助项目; 江西省教育厅科技项目资助 (DB200501107)

作者简介: 王应民 (1969 - ), 男, 江西瑞昌人, 博士后, 从事光电子薄膜和 CIGS 太阳能电池器件的研究。

采用  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  作为氧源、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  为锌源来制备氧化锌薄膜的方法<sup>[14]</sup>, 现在具体地研究在不同衬底温度下氧化锌薄膜的结晶性能。采用 X 射线衍射仪、原子力显微镜和场发射扫描电镜分析在不同衬底温度下薄膜样品的结构和组织形貌。

## 2 实验部分

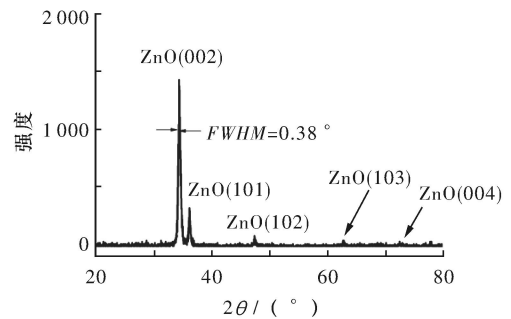
实验所用的设备为自行设计的等离子体化学气相沉积设备<sup>[14]</sup>。用  $\text{r-Si}(111)$  作衬底, 制备前分别进行三氯乙烯、丙酮、酒精超声清洗 15 min, 然后放入 70%  $\text{HNO}_3$  浸蚀 20 min, 用去离子水冲洗干净, 最后放入 20%  $\text{HF}$  浸蚀 2 min, 再用去离子水清洗干净后, 用高纯氮气吹干后送入反应室。以  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  作为锌源,  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  混合气作为氧源。待反应室真空抽至  $1 \times 10^{-3}$  Pa 时, 开始加热衬底, 升至沉积温度, 打开载气和反应源, 调节反应腔的真空度, 使其在 6.0 Pa 左右, 与此同时打开等离子体, 两极直流电压为  $V_d = 350$  V, 衬底置于电极下方, 距离为 7 cm, 并与之垂直。沉积 15 min, 保温 20 min。

薄膜的结晶质量使用德国 Brucker 公司生产的 D8-ADVANCE X 射线衍射仪测试,  $\text{Cu}_k = 0.154\ 06$  nm, 采用连续扫描  $2\theta$ , 以每秒计数方式 (count per second, 简称 CPS); 薄膜的组织形貌采用美国 di CP 原子力显微镜观察, 扫描探针为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷, 扫描范围为  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ; 德国 Zeiss Supra55 场发射电子显微镜观察薄膜的断面形貌组织。薄膜的 PL 谱采用 He-Cd 激光器 325 nm, 功率 5 mW, 扫描波长为 350 nm ~ 600 nm。

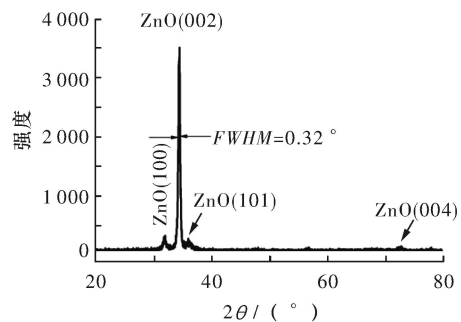
## 3 结果与讨论

### 3.1 ZnO 薄膜的结构

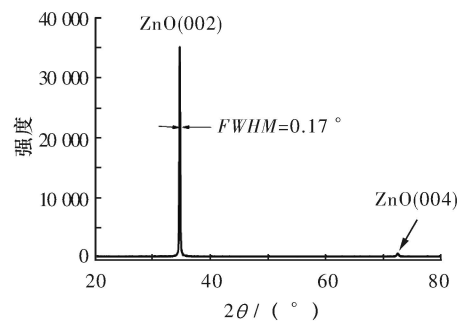
用肉眼观察制备的氧化锌薄膜非常光亮。使用光学显微镜观察发现, 薄膜非常致密、平整, 无龟裂现象。图 1 为在不同衬底温度下沉积的 ZnO 薄膜 XRD 谱。从图 1a 可以看到, 在衬底温度为 350 时, 生长的 ZnO 薄膜, 其 (002) 面衍射峰强度较弱, 半高宽 (FWHM) 比较宽, 为  $0.38^\circ$ , 除有 (002) 面和 (004) 面衍射峰外, 还出现了 (101) 面、(102) 面、(103) 面衍射峰, 薄膜内晶粒存在多种取向。当衬底温度升高到 400 时生长出的薄膜 X 射线衍射图谱如图 1b 所示, (002) 面衍射强度略有增大, FWHM



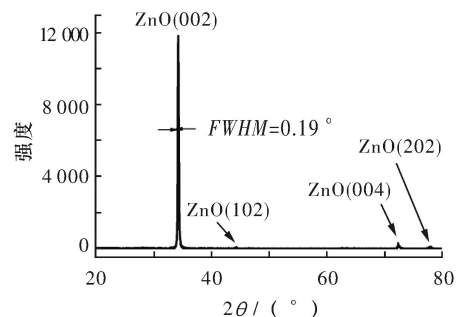
a 衬底温度为 350 °C



b 衬底温度为 400 °C



c 衬底温度为 450 °C



d 衬底温度为 500 °C

图 1 在不同衬底温度下 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱

变小为  $0.32^\circ$ , 仍然出现 (100) 面、(101) 面的衍射峰。当衬底温度为 450 时, 薄膜图谱如图 1c 所示, 薄膜的质量明显变好, 仅有 (002) 面和 (004) 面的衍射峰, (002) 面衍射强度为衬底温度 400 的 10

倍多,(002)面衍射峰的 FWHM 较小,仅为 $0.17^\circ$ 。但当衬底温度为 $500^\circ\text{C}$ 时,薄膜图谱如图 1d 所示,(002)面衍射峰强度下降,虽然 FWHM 也较小,为 $0.19^\circ$ ,但是有比较弱小的其他衍射峰出现,说明薄膜的取向程度下降。

从以上实验可知,随着衬底温度升高至 $450^\circ\text{C}$ ,其沿 C 轴的取向逐步趋于一致,再升高衬底温度,则回落。(002)面衍射峰的 FWHM 变化也是如此。因为薄膜的取向程度高,FWHM 小(即晶体完整性高),则薄膜的质量好。在衬底温度为 $450^\circ\text{C}$ 时,(002)面衍射峰 FWHM 较小,表明在此温度下氧化锌薄膜有高度择优取向;当衬底温度超过 $450^\circ\text{C}$ , (002)面衍射峰 FWHM 开始变宽,薄膜质量开始变差。

### 3.2 ZnO 薄膜的表面形貌

图 2 为不同衬底温度下生长的薄膜样品的二维原子力形貌图。从图 2a 可以看到,在衬底温度为 $350^\circ\text{C}$ 时制备的薄膜晶粒尺寸非常小,分布也不均匀,这有可能是衬底温度低,原子扩散和迁移比较困难,许多颗粒聚集在一起,晶粒也难以长大。当衬底温度升高至 $400^\circ\text{C}$ 时,原子扩散和晶粒融合长大相对也容易一些。从图 2b 可以看到,颗粒开始有规律

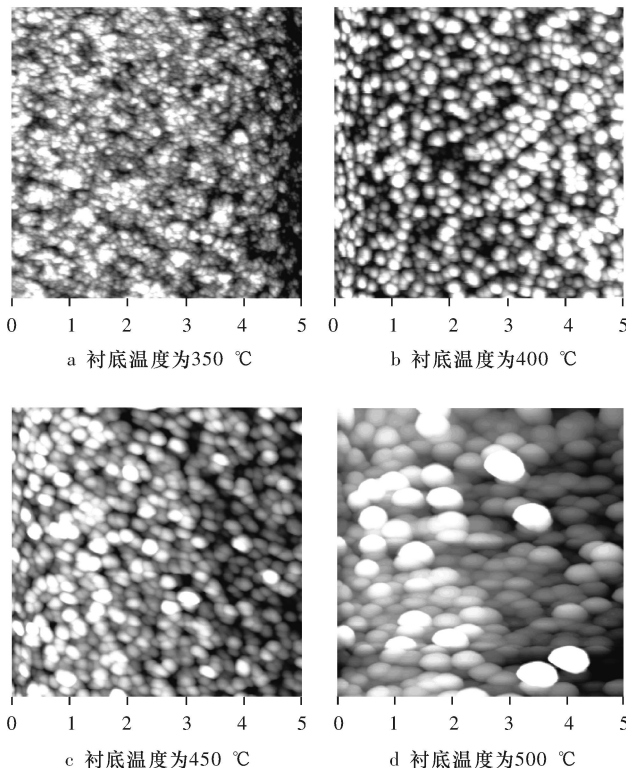


图 2 不同衬底温度下沉积的 ZnO 薄膜的二维 AFM 形貌图

的聚集,已经可以看到一些晶粒围成的六方环结构,且晶粒尺寸开始变大。继续升高衬底温度至 $450^\circ\text{C}$ ,可以观察到(如图 2c 所示)晶粒非常有规律地按六方环结构聚集,从二维的形貌图上看到了很多的六方环图形,且晶粒尺寸继续变大。但当衬底温度为 $500^\circ\text{C}$ 时,从图 2d 可见,晶粒尺寸变大,且薄膜的粗糙度也变大,晶粒之间的排布开始有些无序,薄膜的质量也开始下降。

### 3.3 衬底温度为 $450^\circ\text{C}$ 时生长的

#### ZnO 薄膜形貌和 PL 谱

图 3 为在 $450^\circ\text{C}$ 时生长 ZnO 薄膜的三维 AFM 形貌图。由图可以看到,薄膜的粗糙度比较小,为 $10\text{ nm}$ 左右,表明该衬底温度下沉积的 ZnO 薄膜表面比较平整。

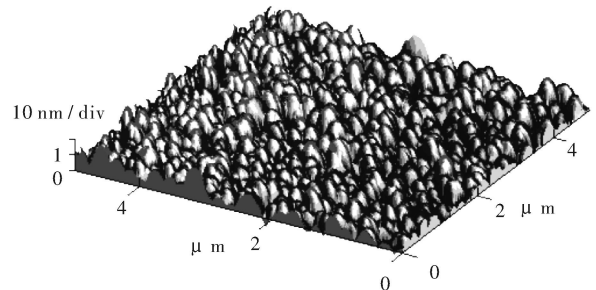


图 3 衬底温度为 $450^\circ\text{C}$ 的 ZnO 薄膜的三维 AFM 形貌图

以上 XRD 和表面形貌的测试结果表明,在 $450^\circ\text{C}$ 时生长 ZnO 薄膜的质量较好。为了进一步了解在该衬底温度下 ZnO 薄膜的质量,还使用场发射扫描电镜观察 ZnO 薄膜断面形貌,如图 4 所示。从图 4a 可以看到,薄膜为柱状生长,这与 XRD 测试 ZnO 薄膜是 C 轴取向的结果相一致,薄膜与单晶硅衬底之间的界面比较清晰。为了进一步观察薄膜与衬底界面,将薄膜与单晶硅衬底界面区域放大,如图 4b 所示,界面之间近似为一条直线,证明 ZnO 薄膜与单晶硅界面结合非常理想。

图 5 为薄膜的 PL 谱。由图可以看出,ZnO 薄膜在 $380\text{ nm}$ 处有一个非常强的紫外峰, $510\text{ nm}$ 有一个较弱的绿峰,这与采用 MOCVD 法在蓝宝石生长的 ZnO 薄膜的 PL 谱<sup>[15]</sup>基本一致,表明采用 PECVD 法生长的 ZnO 薄膜的晶体完整性较好。

## 4 氧源产生和生成氧化锌的反应机理的探讨

用这个新的反应系统来生长 ZnO 薄膜,就非常

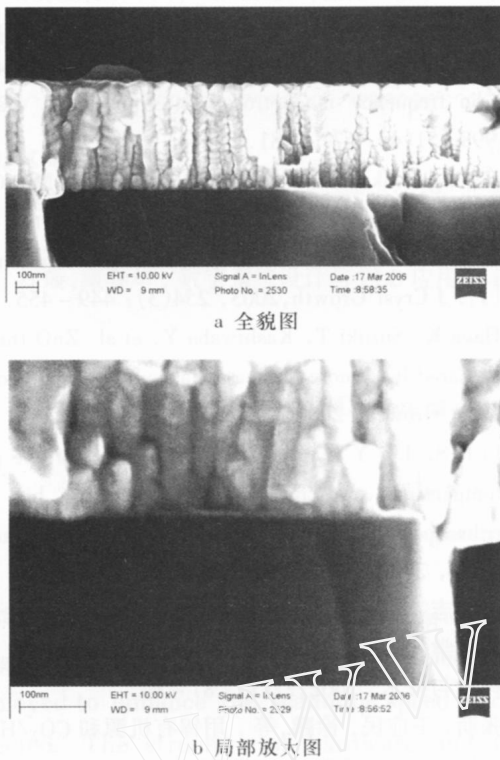


图 4 ZnO 薄膜断面组织形貌

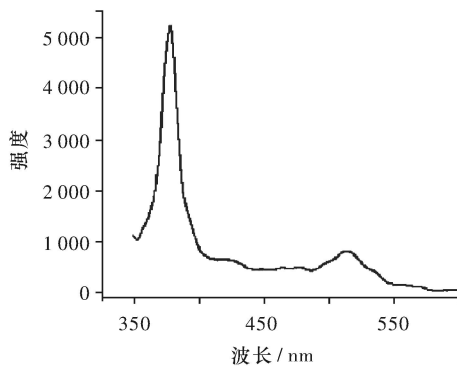
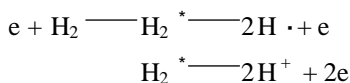


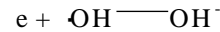
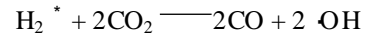
图 5 氧化锌薄膜 PL 谱

有必要研究其生长机理。在等离子体的作用下,阴极发射的高能电子(3 eV ~ 6 eV)与进入等离子区的分子发生碰撞,产生一些活性基团,如原子、小分子和自由基。当氢气分子进入等离子体区后,阴极发射的电子与氢气分子发生碰撞,发生能量交换后,氢气分子转变为激发态(H<sub>2</sub><sup>\*</sup>),但激发态的 H<sub>2</sub><sup>\*</sup>非常不稳定,容易裂解,产生大量的 H 和 H<sup>+</sup>,其反应式如下:

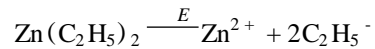


处于激发态的氢包括(H<sub>2</sub><sup>\*</sup>)和氢原子(H·)将继续与在等离子体区的二氧化碳碰撞,产生出 OH<sup>-</sup>

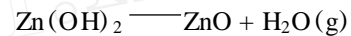
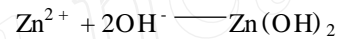
基团。可能发生的反应如下:



二乙基锌在高温下容易在硅表面发生裂解形成锌离子,发生的化学反应如下:



其中: E 为二乙基锌分解活化能。当锌离子与氢氧基相遇,生成氢氧化锌,但活性的氢氧化锌在高温下不稳定,易分解形成氧化锌,经过再结晶后,形成连续的氧化锌薄膜。可能发生的化学反应如下:



随着衬底温度的升高,氢氧化锌分解速度加快,氧化锌颗粒有规律的聚集程度变好,与此同时,晶粒相互融合长大。当衬底温度为 450 时,获得比较平整、连续的氧化锌薄膜,可以得到很多变形的六方环的图形;当衬底温度超过 450 时,可能由于氢氧化锌分解速度过快,使得晶粒之间相互融合速度也加快,因而晶粒存在多取向,直接影响了薄膜的质量。

## 5 结论

本文报道了衬底温度分别为 350, 400, 450 和 500 时制备的氧化锌薄膜结晶性能,讨论了在等离子体作用下的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 氧源的产生和生成氧化锌的反应机理。实验结果表明,衬底温度对氧化锌薄膜的质量有很大影响。随温度的升高,其 C 轴取向都有不同程度的变好,晶粒尺寸增大。在 450 生长的 ZnO 薄膜,C 轴高度择优取向,(002)面衍射峰 FWHM 为 0.17°,表面粗糙度为 10 nm 左右;当衬底温度超过 450,晶粒尺寸变大,(002)面衍射峰 FWHM 开始变宽、薄膜的表面粗糙度增大,影响 ZnO 薄膜质量。场发射电子显微镜和 PL 谱进一步表明,在 450 生长的薄膜择优取向、晶体完整性较好。

## 6 致谢

本课题的研究得到了南昌大学材料科学研究所江风益教授的指导和帮助,在此深表感谢。

## 参考文献:

- [1] Yuan Hongtao, Zhang Yao. Preparation of well-aligned ZnO whiskers on glass substrate by atmospheric MOCVD [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 263 (1) : 119 - 124.
- [2] Cui Yongguo, Du Guotong, Zhang Yuantao, et al. Growth of ZnO(002) and ZnO(100) films on GaAs substrates by MOCVD[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 282(3) : 389 - 393.
- [3] Iwata K, Fons P, Niki S, et al. ZnO growth on Si by radical source MBE[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 214(2) : 50 - 54.
- [4] Ju Ko Hang, Chen Yefan, Ku Hong Soon, et al. MBE growth of high-quality ZnO films on  $\text{epi-GaN}$  [J]. *J Cryst Growth*, 2000, 209(4) : 816 - 821.
- [5] Kato Hiroyuki, Sano Michihiro, Miyamoto Kazuhiro, et al. Growth and characterization of Ga-doped ZnO layers on  $\alpha$ -plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy[J]. *J Cryst Growth*, 2002, 237(1) : 538 - 543.
- [6] Kim Young-Jin, Kim Hyeong-Joon. Trapped oxygen in the grain boundaries of ZnO polycrystalline thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Materials Letters*, 1999, 41 (4) : 159 - 163.
- [7] Robbins J J, Fry C, Wolden C A. An interrogation of the zinc oxide-gallium oxide phase space by plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 263 (1) : 283 - 290.
- [8] Kim Hyoun Woo, Kim Nam Ho. Structural studies of room-temperature RF magnetron sputtered ZnO films under different RF powered conditions [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2003, 103(3) : 297 - 302.
- [9] Sakaguchi K, Iwasa S, Yoshino Y. Reduction of residual stress for ZnO/Al thin films on glass substrate prepared by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 1998, 51(4) : 677 - 681.
- [10] Hwang Deuk-Kyu, Bang Kyu-Hyun, Jeong Min-Chang, et al. Effects of RF power variation on properties of ZnO thin films and electrical properties of p-n homojunction [J]. *J Cryst Growth*, 2003, 254(3) : 449 - 455.
- [11] Haga K, Suzuki T, Kashiwaba Y, et al. ZnO thin films prepared by remote plasma-enhanced CVD method [J]. *J Cryst Growth*, 2000, 214(1) : 77 - 80.
- [12] Li B S, Liu Y C, Zhi Z Z, et al. Effect of the growth temperature on ZnO thin films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 414 : 170 - 174.
- [13] 支壮志, 李炳生, 刘益春, 等. 生长温度对等离子体增强化学气相沉积生长 ZnO 薄膜质量的影响 [J]. *真空科学与技术*, 2002, 22(1) : 81 - 84.
- [14] 张萌, 王应民, 徐鹏, 等. 用锌有机源和  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  混合气源 PECVD 沉积 ZnO 薄膜 [J]. *光学学报*, 2006, 26 (4) : 639 - 640.
- [15] Chen Yufeng, Pu Yong, Wang Li, et al. Influence of nitrogen annealing on structural and photo-luminescent properties of ZnO thin film grown on  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$  by atmospheric pressure MOCVD [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2005, 8(4) : 491 - 496.

### Crystallization Properties of ZnO Thin Films Synthesized by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Wang Ying-min<sup>1,2,3</sup>, Sun Yun<sup>1,3</sup>, Du Nan<sup>2</sup>, Cai Li<sup>2</sup>, Li He<sup>2</sup>, Cheng Guo-an<sup>4</sup>

(1. Institute of Photoelectronic Thin Films Devices & Technology, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. College of Materials Science & Engineering, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 340034, China;

3. Tianjin Key Lab of Photoelectronic Thin Films Devices & Technology, Tianjin 300071, China;

4. Department of Materials Science & Engineering, Beijing Normal University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** ZnO thin films were deposited on Si substrate by self-designed plasma enhanced chemical vapor deposition using carbon dioxide / hydrogen gas and diethylzinc carried by nitrogen gas as reactant sources. The components, surface and section morphologies of the films deposited at different substrate temperature were respectively investigated by X-ray diffractometer, atomic force microscopy and field emission scanning electron microscopy, and their PL spectra were tested. The results show that the substrate temperature directly influences on the crystallization properties of the films. With increasing the temperature, the preferred orientation of ZnO films is improved and the grains of the films possess a strong preferred orientation at 450 °C, and their grains are coarsened.

**Key words** :Si (111) substrate ; ZnO thin film ; plasma enhanced chemical vapor deposition ; X-ray diffractometer ; atomic force microscopy

(上接第 4 页)

- [2] 顾文琪. 电子束曝光微纳加工技术[M]. 北京:北京工业大学出版社,2004.
- [3] 江璇,藏春华. 数字系统设计与 PLD 应用技术[M]. 北京:电子工业出版社,2000.
- [4] Moyer Gary C, Clements Mark. High speed, fine resolution pattern generation using the matched delay technique [J]. IEEE,1995,1:405 - 408.

### Design of Image Scanning System Based on SEM

REN Sheng-xian, FANG Guang-rong

(Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** :A high speed image scanning system was designed to meet the requirement of fast scanning large images, which was based on scanning electron microscopy (SEM). In the system, fast scanning hardware was employed to enhance the scanning speed and the quality of chips and the states of the internal circuits were detected. The structure of hardware and the process of this system whose logical control center is Field Programmable Gate Array (FPGA) were illustrated. Simultaneously, the composing, the principle of D/A converter, the theory of image adjustment and some consideration of designing were emphatically described. Furthermore, the main function of FPGA was introduced and the main flow chart was portrayed and a program was edited by VHDL.

**Key words** :SEM ; high speed ; D/A ; FPGA ; VHDL

(上接第 15 页)

### Experimental Study on Separation of Epon SU-8

ZHANG Xiao-yu, ZHOU Chong-xi, YAO Han-min, XING Ting-wen

(Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610209, China)

**Abstract** :For analysis and solution the problems of absorbency of the commercial Epon SU-8 photoresist at 355 nm and its post-bake shrink, Epon SU-8 was firstly separated using the column chromatography, and then it was further separated and analyzed by high pressure liquid chromatography and size exclusion chromatography. The results indicate that Epon SU-8 includes SU-1, SU-2, SU-4, SU-6, and SU-8 components and other impurities, and their molecular weight describes in a range of 100 - 100 000. After the reason which the above problems appear was studied by the analysis results, a SU-8 photoresist with excellent properties was made and it was used to fabricate the 3-D photonic crystals together with holographic lithography.

**Key words** :SU-8 photoresist ; Epon SU-8 ; column chromatography ; size exclusion chromatography