

文章编号: 1672-8785(2017)02-0001-06

## 硫化锌薄膜的原子层沉积生长及表征

孙常鸿<sup>1,2</sup> 张 鹏<sup>1,2,4</sup> 张天宁<sup>1,3,4</sup> 陈 鑫<sup>1,3</sup> 叶振华<sup>1,2\*</sup>

- (1. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083 ;
2. 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083 ;
3. 中国科学院红外物理国家重点实验室, 上海 200083 ;
4. 中国科学院大学, 北京 100039)

**摘 要:** 为满足硫化锌 (ZnS) 薄膜在光学薄膜领域进一步应用的要求, 基于原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 技术在 130 °C 温度下以二乙基锌 (DEZ) 和硫化氢 (H<sub>2</sub>S) 为反应源, 在砷化镓 (GaAs) 衬底表面沉积了 ZnS 薄膜。用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 分析了样品的表面形貌和膜界面特性, 用 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 分析了薄膜的结构特性, 并通过 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 分析了薄膜的化学成分。研究了厚度对薄膜结构和形貌的影响。结果表明, 得到的 ZnS 薄膜为多晶结构, 薄膜的厚度随循环数线性增加, 速率为 1.45 Å/cycle。对在 75 °C 温度下烘烤 48 h 后的薄膜进行了 XPS 分析, 得出的 Zn/S 比为 1.07:1, 表明烘烤除去了薄膜中残存的 H<sub>2</sub>S。以较短生长时间得到的较薄的薄膜具有更好的表面平整度和更致密的结构。

**关键词:** 原子层沉积; 硫化锌; 薄膜

**中图分类号:** O484.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2017.02.001

## Growth and Characterization of ZnS Thin Films by Atomic Layer Deposition

SUN Chang-hong<sup>1,2</sup>, ZHANG Peng<sup>1,2,4</sup>, ZHANG Tian-ning<sup>1,3,4</sup>, CHEN Xin<sup>1,3</sup>, YE Zhen-hua<sup>1,2\*</sup>

- (1. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
2. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
3. National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China )

**Abstract:** To meet the further requirements of using ZnS thin films in the field of optical films, ZnS thin films were grown on GaAs substrates at 130 °C by using DEZn and H<sub>2</sub>S as reaction sources on the basis of Atomic Layer Deposition (ALD). The surface morphology and interfacial properties of the samples were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The structural properties of the thin films were analyzed by X-ray Diffractometer(XRD) and the chemical compositions of the thin films were analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The effects of thickness on the structure and morphology

**收稿日期:** 2016-12-09

**基金项目:** 国家自然科学基金 (6070612); 中国科学院国防科技创新基金 (cxjj-10-m29)

**作者简介:** 孙常鸿 (1984-), 男, 上海人, 助理研究员, 主要从事红外探测器材料与器件工艺研究。

E-mail: sunch@mail.sitp.ac.cn

\* **通讯作者:** 叶振华, 研究员, 博士生导师。 E-mail:zhye@mail.sitp.ac.cn

of the thin films were studied. The results showed that the ZnS thin films obtained were polycrystalline. Their thickness increased linearly with the number of cycles at a rate of  $1.45 \text{ \AA}/\text{cycle}$ . The XPS analysis of the thin films baked at  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  for 48 h gave the ratio of Zn/S 1.07:1, which indicated that the residual  $\text{H}_2\text{S}$  in the films was removed after baking. The thinner films grown in less time had better surface flatness and denser structure.

**Key words:** atomic layer depositon; ZnS; thin film

## 0 引言

ALD 作为一种新兴的薄膜生长技术, 首次由芬兰科学家于上世纪 70 年代发明<sup>[1]</sup>。利用该技术能够获得表面均匀, 纯度高, 厚度、成分和高度都可控的薄膜。但是由于其成膜的化学过程复杂以及沉积速度过低, 在上世纪 90 年代初以前一直没有引起人们足够的重视。从上世纪 90 年代中期开始, 随着微电子技术和深亚微米芯片技术的快速发展, 半导体器件和材料的尺寸不断降低, 集成电路的尺寸向纳米量级发展, 集成度不断提高, 器件制备工艺中微米级甚至纳米级厚度的薄膜被越来越多地采用<sup>[2]</sup>。于是 ALD 对原子级膜层厚度的精确控制优势逐渐显现出来, 并越来越受到人们的重视。而且, 利用 ALD 成膜技术在高深宽比材料表面生长的薄膜具有良好的均匀性、可控性和较大的阶梯覆盖率<sup>[3]</sup>, 该优势使这项技术在微纳电子技术、光学薄膜和半导体集成电路等领域获得了越来越广泛的应用。

ZnS 是最早实现原子层沉积生长的薄膜之一。该技术的发明者 Tuomo Suntola 博士尝试用这项技术进行多晶荧光材料 ZnS:Mn 的研制<sup>[1]</sup>。近年来, ZnS 材料在制备高 k 电介质材料、钝化层、阻挡层以及减反膜等方面的广泛运用, 使其成为微电子、集成电路及光学薄膜领域中一种不可或缺的材料。由于利用 ALD 方法能够获得均匀性好、阶梯覆盖率高的薄膜, 用该方法生长的 ZnS 材料将会在光电子器件的钝化、离子注入阻挡层和减反射膜等方面获得更好的应用和发展。本文介绍 ALD 方法及用其生长 ZnS 薄膜的基本原理和生长方法, 在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  下用 ALD 方法在 GaAs 衬底上生长 ZnS 薄膜, 并采用 XRD、

SEM 和 XPS 分析 ZnS 薄膜的结晶特性、形貌和化学成分。

## 1 ALD 薄膜的生长原理

ALD 是将气相前驱体脉冲交替通入反应器并在沉积基底上化学吸附并反应而形成薄膜的一种方法。ALD 是从化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 发展起来的技术, 但又和 CVD 有明显的不同: 在 CVD 过程中, 各气相前驱体不间断地同时进入反应腔室, 因此沉积过程是连续的; 而在 ALD 过程中, 两种前驱体以气体脉冲的形式在不同时间段交替送入反应腔室中, 先后于衬底表面进行化学吸附和化学反应, 并在两个脉冲间隔内给反应腔室通入惰性气体对反应室进行净化, 因此 ALD 并不是一个连续生长过程<sup>[4]</sup>。由于在每个脉冲期间, 前驱体只在目标表面原子成键位沉积反应, 化学吸附到沉积表面的材料达到饱和后, 多余的材料不参加沉积反应, 且会在脉冲过后的惰性气体吹扫过程中被清除, 因此 ALD 沉积的表面反应具有自限制性。只要沉积的材料达到饱和, 生长速度不会受到前驱体流量和目标表面结构的影响, 因而可实现薄膜厚度良好的均匀性、可控性和较大的阶梯覆盖率。

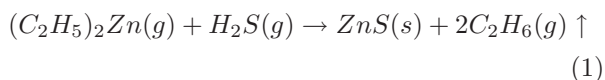
ALD 有两种不同的自限制反应机制: 化学吸附自限制 (Chemisorption-saturated ALD, CS-ALD) 和顺次反应自限制 (Reaction Sequence ALD, RS-ALD)<sup>[4]</sup>。在 CS-ALD 过程中, 前驱体和材料表面的主要作用是化学吸附。第一种前驱体与材料表面发生化学吸附后, 第二种前驱体通入反应腔, 与第一种前驱体发生置换反应生成目标薄膜和副产物, 同时不断消耗第一种前驱体, 直到第一种前驱体完全消耗完, 反应自动停止并完

成一个循环 (cycle)。RS-ALD 过程中, 前驱体和材料表面的主要作用是表面化学反应。在材料表面具有相关功能团的情况下, 第一种前驱体通入与该功能团 (1) 反应, 生成新功能团 (2) 和副产物; 副产物和多余前驱体被除去后, 通入第二种前驱体, 使其与新功能团 (2) 发生反应, 生成带原来功能团 (1) 的薄膜和副产物, 直到功能团 (2) 被消耗完, 反应自动停止, 一个循环完成。由于薄膜又带上了原来的功能团 (1), 因此此时的薄膜和这个循环执行前的材料表面类似, 可以通过两个半反应相互交替的循环反应, 形成最终的薄膜。

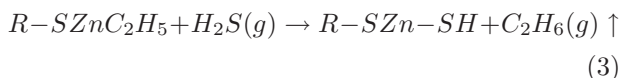
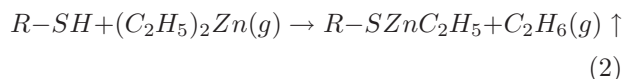
## 2 ZnS 薄膜的 ALD 生长原理和方法

寻找能够实现自限制反应机制的前驱体对保证 ALD 生长过程十分重要。选择前驱体的几大基本原则是, 易气化、饱和蒸汽压高和挥发性好, 最好是液体或气体, 能与基片表面功能团发生剧烈化学反应, 副产物为气体, 在工艺温度条件下具有良好的热稳定性; 不会腐蚀目标表面。对于 ZnS 的 ALD 生长, 目前选择较多的前驱体组合有: Zn 和 S<sup>[5,6]</sup>, Zn 和 H<sub>2</sub>S<sup>[7]</sup>, ZnCl<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S<sup>[8-11]</sup>, ZnI<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S<sup>[12]</sup>, DEZn(二甲基锌) 和 H<sub>2</sub>S<sup>[13-16]</sup>, DMZn(二甲基锌) 和 H<sub>2</sub>S<sup>[17-20]</sup>, DEZn 和 DEDS(二乙基二硫醚)<sup>[21]</sup>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(醋酸锌) 和 H<sub>2</sub>S<sup>[22-24]</sup> 等。本文采用的前驱体组合为 DEZn 和 H<sub>2</sub>S。

本文中, 衬底表面未经过预先处理, 也就是说, 衬底表面没有自带可以进行 RS-ALD 过程的功能团。生长过程可以看作 CS-ALD 和 RS-ALD 两个过程的结合。开始生长的最初几个循环, 生长机制为 CS-ALD, 生长过程可以表示为



经最初的几个循环后, 材料表面被硫化, 带上了功能团 -SH, 之后的生长机制为 RS-ALD。以 R-SH 表示带上功能团的材料表面, 则生长过程可以用两个半反应表示为



可见在每一个循环完成后材料表面都生成了新的 -SH 功能团, 因此反应可以持续进行下去。材料表面通过实现式 (2) 和式 (3) 的半反应, 以 R-SZn-SZn... 的形式逐步生长出 ZnS 薄膜。理论上, 一个循环可以生长一层完整的单层膜 (Monolayer, ML)。实际上, 由于原子空间排列阻力的影响, 每个循环生长的薄膜的厚度小于 1 ML<sup>[2]</sup>。

## 3 实验过程

本实验采用 (100) 取向的 GaAs 晶片作为衬底。实验前衬底依次用三氯乙烯、乙醚、丙酮和无水乙醇清洗后, 用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O(3:1:1) 腐蚀液腐蚀 60 s 以去除表面的氧化层, 获得新鲜光洁的表面。随后, 将样品放在无水乙醇中漂洗若干次后, 用高纯氮气吹干, 并立即将其放入 ALD 系统的反应腔室中, 以防止材料表面再次氧化。本实验采用芬兰 Picosun 公司生产的 Picosun<sup>TM</sup> R-200 Advanced 型 ALD 系统, 反应腔室简图如图 1 所示。不同前驱体通过相互独立的管道通入腔体, 最大限度地防止前驱体在未到达基片表面时互相反应而造成反应源的浪费和管道阻塞。加热装置围绕腔壁以均匀加热, 从而使整个腔体获得一个中心对称的温场环境。

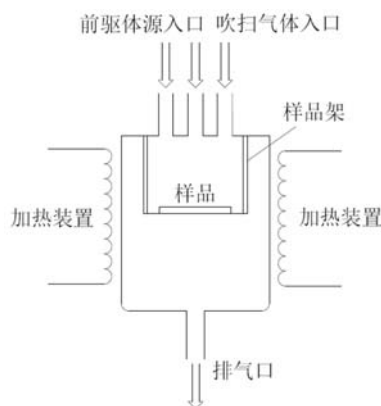


图 1 ALD 反应腔室简图

本实验采用的生长温度为 130 °C, 采用 DEZn 和 H<sub>2</sub>S 作为反应前驱体源, 共制备了四个样品, 循环数分别为 100、200、350 和 500。

## 4 结果和分析

样品制备完成后,用台阶仪测量了薄膜的厚度,并且得出了循环数和薄膜厚度的对应关系,如图 2 所示。由图 2 可知,薄膜的厚度随循环数的增加呈线性增长趋势,这也是由 ALD 生长的自限制性所保证的。从图中可以得到沉积速率为  $1.45 \text{ \AA}/\text{cycle}$ 。理论上的沉积速率为  $1 \text{ ML}/\text{cycle}$ ,若按照  $\text{ZnS}(111)$  面取向生长的情况,理论沉积速率为  $3.12 \text{ \AA}/\text{cycle}$ ,因此实际沉积速率为  $0.46 \text{ ML}/\text{cycle}$ 。可见实际沉积速率低于理论值,这也与前面的分析相吻合。

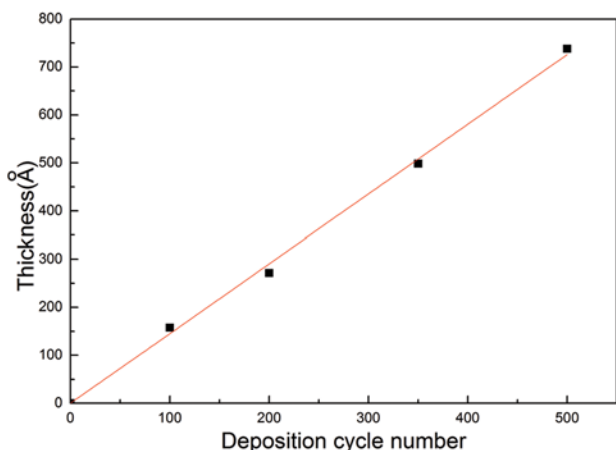


图 2 薄膜厚度随循环数的变化

用 XRD 分析了薄膜的结晶状态。为尽量避免衬底峰的影响,仅对较厚的薄膜进行了 XRD 图谱的测绘。图 3 为沉积了 500 个循环的  $\text{ZnS}$  薄膜的 XRD 图谱,从图中可见,薄膜为多晶结构,且没有明显的择优取向。各主要峰位位置和相对应的晶向都已在图中标明,其中 c 表示立方结构, h 表示六方结构。多晶结构中,立方结构的  $\text{ZnS}$  和六方结构的  $\text{ZnS}$  同时存在,由于立方和六方结构的某些峰位的位置过于相近而无法区分,同一个峰位可能同时对应立方和六方结构的晶向<sup>[15]</sup>,如图中  $44.5^\circ$  位置的峰同时对应立方结构中的 (220) 取向和六方结构中的 (110) 取向。

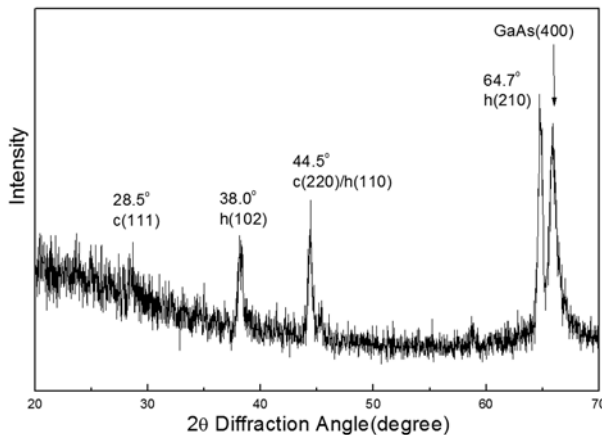


图 3  $\text{ZnS}$  薄膜的 XRD 图谱

对不同循环数生长的  $\text{ZnS}$  薄膜表面都进行了 SEM 测试,结果如图 4 所示。标号 a 到 d 分别代表不同循环数生长的样品: a 为 100 个循环; b 为 200 个循环; c 为 350 个循环; d 为 500 个循环。由图 4 可见,薄膜表面无针孔和空洞存在,呈颗粒状致密结构。结合图 2 和图 4 的结果分析可知,随着循环数的增加,薄膜的厚度不断增加,薄膜表面的颗粒逐渐增大,呈现出晶粒长大的趋势。对 500 个循环生长的  $\text{ZnS}$  薄膜的截面进行了 SEM 测试(如图 5),薄膜截面呈现柱状结构。因此随着薄膜的不断增厚,多晶材料的小晶柱逐渐合并,生成大晶柱,晶柱的直径不断增大,反映到薄膜表面就是颗粒直径的增大。所以,较薄的薄膜容易获得较好的表面平整度和致密度。若想获得表面平整度较好的薄膜,应在保证薄膜对衬底表面良好覆盖率的同时,适当控制薄膜的厚度。

为分析  $\text{ZnS}$  薄膜的成分,对薄膜进行了 XPS 分析。测试前用  $\text{Ar}^+$  对薄膜表面进行了 10 s 的轰击,以去除薄膜表面的 C 和 O 元素,避免对结果造成干扰。由图 6 的结果可以看出, XPS 分析只探测到 Zn 和 S 的对应峰,表明在薄膜生长过程中无含 C、O 等元素杂质进入薄膜。

通过计算得到薄膜的 Zn/S 比为 0.89:1,略小于  $\text{ZnS}$  的化学计量比 1:1,表明薄膜中有少量 S 成分过量。这主要是由于生长过程中少量  $\text{H}_2\text{S}$  残留于薄膜内部的结果。对薄膜进行  $75^\circ\text{C}$  48 h 的长时间烘烤后再次对其进行了 XPS 分析,得到的 Zn/S 比为 1.07:1,符合文献报道的结果<sup>[25]</sup>,表明烘烤去除了残留的  $\text{H}_2\text{S}$ 。

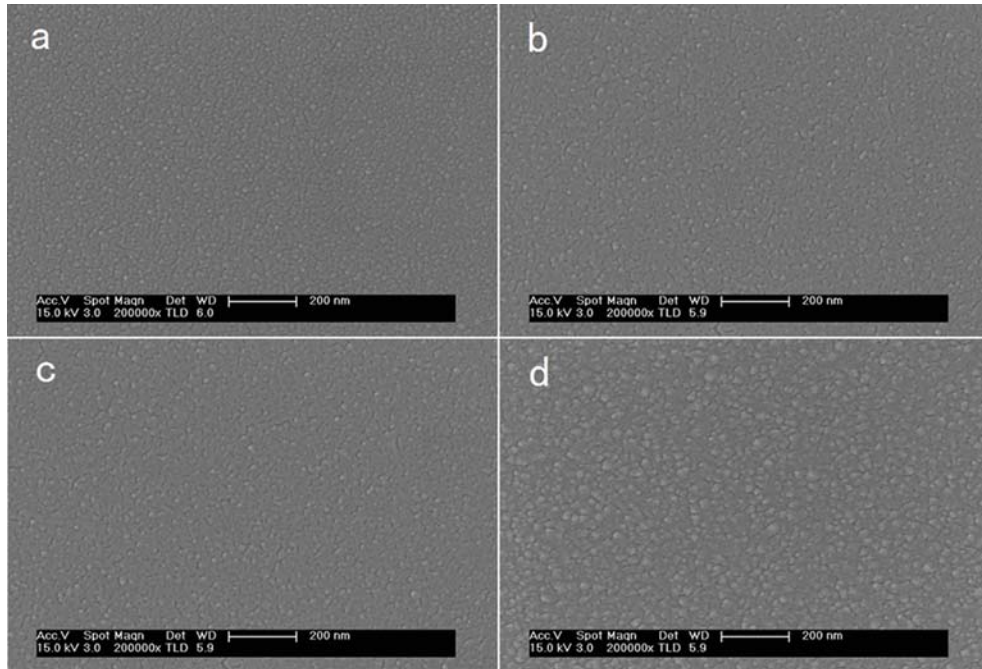


图 4 ZnS 表面的 SEM 图。生长所用的循环数依次为 (a)100 (b)200 (c)350 (d) 500

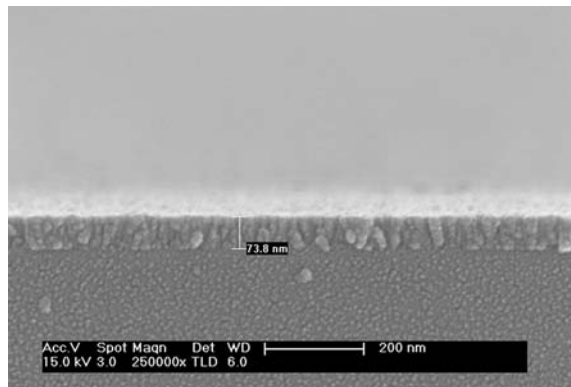


图 5 500 个循环数生长的 ZnS 薄膜的截面图

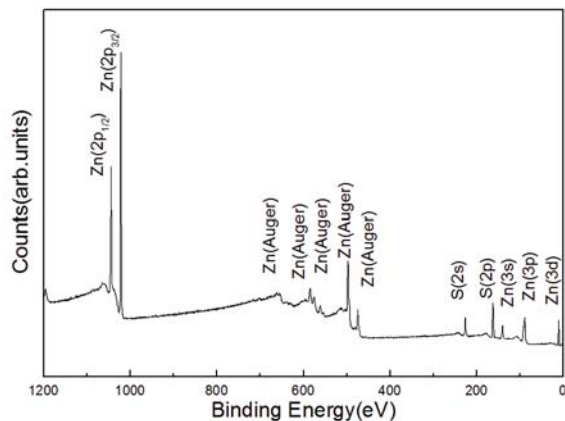


图 6 ZnS 薄膜的 XPS 图谱

## 5 结论

由于 ALD 技术具有自限制的生长特性, 利用其生长的薄膜具有良好的均匀性、可控性和较大的阶梯覆盖率。在未经预处理的 GaAs 衬底表面进行了 ZnS 薄膜的 ALD 薄膜生长, 生长机制为 CS-ALD 和 RS-ALD 相结合的机制。实验所用的前驱体源为 DEZn 和  $H_2S$ , 在  $130\text{ }^\circ\text{C}$  下各生长了不同循环数 (分别为 100、200、350 和 500 个循环) 的 ZnS 薄膜。结果表明, 生长的薄膜为柱状多晶结构。随着循环数的增加, 薄膜的厚度线性增长, 沉积速率为  $1.45\text{ \AA}/\text{cycle}$ 。随着薄膜厚度的增加, 晶柱的直径也不断增大, 导致薄膜表面的颗粒增大。因此, 生长较薄的薄膜有助于获得更好的薄膜表面平整度和致密性。XPS 分析表明, 薄膜中无 C、O 等元素杂质, 但有少量  $H_2S$  残留, 经烘烤后可以去除。实验结果表明, ALD 方法生长的 ZnS 薄膜在光电子器件的钝化层、离子注入阻挡层和减反射膜方面具有很大的应用潜力。

## 参考文献

- [1] Suntola T, Anston J. Method for Producing Compound Thin Films: U.S., 4058430 [P]. 1977.

- [2] 刘雄英, 黄光周, 范艺, 等. 原子层沉积技术及应用发展概况 [J]. *真空科学与技术学报*, 2006, **26**(z1): 146–153, 158.
- [3] Suntora T, Atomic Layer Epitaxy [J]. *Thin Solid Films*, 1992, **216**(1): 84–89.
- [4] 申灿, 刘雄英, 黄光周. 原子层沉积技术及其在半导体中的应用 [J]. *真空*, 2006, **23**(4): 1–6.
- [5] Faschinger W, Juza P, Ferreira S, et al. Self-limiting Monolayer Epitaxy of Wide Gap II-VI Superlattices [J]. *Thin Solid Films*, 1993, **225**(1-2): 270–274.
- [6] Tadokoro T, Ohta S, Ishiguro T, et al, Atomic Layer Epitaxy Growth of ZnS on (100)GaAs Using Molecular Beam Epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 1995, **148**(3): 223–231.
- [7] Koukitsu A, Miyazawa T, Ikeda H, et al, Atmospheric Pressure Atomic Layer Epitaxy of ZnS Using Zn and H<sub>2</sub>S [J]. *J. Cryst. Growth*, 1992, **123**(1-2): 95–100.
- [8] Suntola T, Pakkala A, and Lindfors S, Method for Performing Growth of Compound Thin Films: U. S. , 4413022 [P]. 1983.
- [9] Suntola T, Pakkala A, and Lindfors S, Apparatus for Performing Growth of Compound Thin Films: U. S., 4389973 [P]. 1983.
- [10] Riihel? D, Ritala M, Matero R, et al, Introducing Atomic Layer Epitaxy for the Deposition of Optical Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 1996, **289**(1-2): 250–255.
- [11] Oikkonen M, Ellipsometric Studies on Zinc Sulfide Thin Films Grown by Atomic Layer Epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**(4): 1385–1393.
- [12] Ihanus J, Lankinen M, Kemell M, et al, Aging of Electroluminescent ZnS:Mn Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition Processes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(11): 113526 – 113526-8.
- [13] Moghtaderi B, Shames I, and Doroodchi E. Combustion Prevention of Iron Powders by a Novel Coating Method [J]. *Chem. Eng. Technol.*, 2006, **29**(1): 97–103.
- [14] Stuyven G, Visschere P, Hikavy A, et al, Atomic Layer Deposition of ZnS Thin Films Based on Diethyl Zinc and Hydrogen Sulfide [J]. *J. Cryst. Growth*, 2002, **234**(4): 690–698.
- [15] Kim Y S and Yun S J. Studies on Polycrystalline ZnS Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition for Electroluminescent Applications [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **229**(1-4): 105–111.
- [16] Bakke J, King J, Jung H, et al. Atomic Layer Deposition of ZnS via in Situ Production of H<sub>2</sub>S [J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(19): 5400–5408.
- [17] Sanders B and Kitai A. Zinc Oxysulfide Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition [J]. *Chem. Mater.*, 1992, **4**(5): 1005–1011.
- [18] Hunter A and Kitai A. A Novel Atmospheric Pressure Technique for the Deposition of ZnS by Atomic Layer Epitaxy Using Dimethylzinc [J]. *J. Cryst. Growth*, 1988, **91**(1-2): 111–118.
- [19] Yamaga S and Yoshikawa A. Atomic Layer Epitaxy of ZnS by a New Gas Supplying System in Low-pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 1992, **117**(1-4), 152–155.
- [20] Hsu C. Epitaxial Growth of II-VI Compound Semiconductors by Atomic Layer Epitaxy [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **335**(1-2): 284–291.
- [21] Fujiwara H, Kiryu H, and Shimizu I. Carrier Transport Properties of Iodine-doped (ZnS)<sub>3</sub>(ZnSe)<sub>42</sub> Ordered Alloys Grown by Atomic Layer Epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(8): 3927–3933.
- [22] Tammenmaa M, Koskinen T, Hiltunen L, et al. Zinc Chalcogenide Thin Films by the Atomic Layer Epitaxy Technique Using Zinc Acetate as Source Material [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **124**(2): 125–128.
- [23] Lahtinen J, Lu A, Tuomi T, et al. Effect of Growth Temperature on the Electronic Energy Band and Crystal Structure of ZnS Thin Films Grown Using Atomic Layer Epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(5): 1851–1853.
- [24] Oikkonen M, Tuomi T, and Luomajarvi M. Density of ZnS Thin Films Grown by Atomic Layer Epitaxy [J]. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(4): 1070–1074.
- [25] Critchley B and Stevens P. Composition of RF-sputtered ZnS Films [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1978, **11**(4): 491–498.