

固体薄膜的超高真空化学气相沉积

卢炯平

(Semiconductor Process and Device Center, Texas Instruments, 13536 North
Central Expressway MS 944, Dallas, TX 75243, USA)

摘要 描述了用于进行超高真空化学气相沉积 (UHVCVD) 研究的一个实验装置, 并讨论氧化钛、砷化镓、铈和铁薄膜在硅单晶表面上的 UHVCVD 及其原位表征. 还简单地探讨了 UHVCVD 在制备模型催化剂中的应用.

关键词: 化学气相沉积, 固体薄膜, 氧化钛, 砷化镓, 铈, 铁, 硅, 模型催化剂, 超高真空, 俄歇电子能谱, X-射线光电子能谱

化学气相沉积 (CVD) 是一种用于制备多种形式固体材料 (尤其是固体薄膜) 的常用方法^[1,2]. 可用 CVD 来制备的固体薄膜种类很多, 其中包括金属^[3,4]、半导体^[5,6]、氧化物 (简单的和复杂的, 如高温超导^[2,4,7,8])、金刚石及其它陶瓷薄膜^[9-11]. 固体薄膜广泛应用于许多重要的技术领域, 如微电子、光学、医学、冶金、装饰、催化、传感元件及光电子学等. 因此, 对 CVD 制备固体薄膜的研究不仅有其本身的学术价值, 而且有很好的技术应用前景.

在一个 CVD 过程中, 固相产物是由气相分子作前体, 经过化学反应而形成的. 已有大量的文献和专利报导了种类繁多的 CVD 过程, 其中大部分是在低压 (简称 LPCVD, 反应器压强在 10Pa 左右) 或是常压 (简称 APCVD) 条件下进行的. 在超高真空反应器中进行的 CVD (简称 UHVCVD) 具有许多独特的优点, 近年来得到越来越多的研究和应用^[12]. 本文将侧重讨论 UHVCVD, 并综述作者在这方面所参与的一些研究工作.

1 超高真空化学气相沉积

UHVCVD 指的是在基压为 10^{-6} Pa 以下的超高真空 (UHV) 反应器中所进行的 CVD 过程. 对于许多化学活性高的基体 (如单晶硅和许多金属) 来说, UHV 环境是保证基体在沉积之前不受明显污染所必需的. 在很多情况下, 基体表面的起始状态对所沉积的薄膜的质量影响很大. 例如, 为了在硅单晶表面取向生长单晶薄膜, 基体表面不能受到氧化. 这就要求反应器的基压在 UHV 范围之内^[13], 以保证反应器内的水和氧气的分压低于形成氧化硅所需的压强. 除了保证基体的纯度之外, UHV 环境还可以有效地减少由反应器内残余气体所产生的杂质掺入到生长的薄膜中去.

1995-06-20 收到.

在 UHV 条件下, 不存在气体扩散及气体分子间相互作用的复杂性. 反应过程及产物的化学组成主要取决于气-固界面的反应, 所以 UHVCVD 为研究 CVD 过程的表面化学提供了有利条件. 此外, UHV 环境使我们可以利用以粒子 (如电子和离子) 为探针的多种表面表征技术^[14]对反应过程和产物进行原位表征, 以加深对 CVD 这一重要化学过程的微观理解. UHV 环境特别有利于研究 CVD 过程的起始沉积和表征薄膜-基体界面的化学组成 (见下节). UHVCVD 可用来制备超薄薄膜^[15], 生产可用于微电子元件的取向单晶膜^[16], 以及模拟在太空进行的薄膜沉积过程^[17].

为了实现 UHVCVD 并对所沉积薄膜进行原位表征, 作者组装了如图 1 所示的实验装置. 这个装置的主体由一个不锈钢的超高真空室组成. 所用的真空泵体系包括一个涡轮分子泵 (抽速为 $60\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$), 一个离子泵 (抽速为 $300\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$) 和带有液氮冷却装置的钛升华泵. 真空室的基压一般为 $1\times 10^{-8}\text{Pa}$. 这个真空室装有多种探测仪器, 包括低能电子衍射 (LEED) 仪, 四极质谱 (QMS) 仪和用来测俄歇电子能谱 (AES) 及 X-射线光电子能谱 (XPS) 的双通道筒镜分析器 (DPCMA). 实验系统上安有一只离子枪, 用来清洁基体的表面. 真空室接着两个进气阀, 一个用来引进离子溅蚀所需的高纯度氢气, 另一个用来引进薄膜沉积用的反应物蒸气.

真空室安有一个具有三维平移、倾斜和转动功能的操作器. 通过该操作器, 基体可以准确地放置在做沉积和测量所要求的不同位置. 在沉积之前, 使用氩离子溅蚀 (所用离子的能量为 1000eV) 和热处理 (1000K , 15 分钟) 循环来纯化基体表面. 表面清洁度用 AES 和 XPS 来检测, 而表面结构则通过 LEED 来表征. 沉积所需的起始反应物经过手套箱 (超高纯氮气气氛) 转移到带有全金属阀 (nupro all metal valve) 的容器里 (不锈钢或是玻璃). 反应物容器连接到一个不锈钢的集气管装置, 集气管的终端接到进气阀. 这个集气管装置带有一个 $60\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 的涡轮分子泵; 临打开反应物的阀门之前, 集气管道维持在高真空 (10^{-3}Pa). 反应物一般经过凝固-抽吸-融化多次循环进行净化. 为了使引进真空室的反应物蒸气能够集中在基体表面并减少蒸气对真空室的污染, 进气阀上安有一个外径为 9.5mm 的不锈钢管. 在进行沉积时, 基体放置在离管口约为 6mm 并正对着管口的位置.

2 固体薄膜沉积及其原位表征

二氧化钛 (TiO_2) 膜在电子及光学工业有着广泛的用途^[18]. 化学气相沉积是制备 TiO_2 膜的最常用方法之一. 用来制备氧化钛膜的起始反应物主要有两种: 四氯化钛 (TiCl_4) 和钛酸四异丙基酯 [$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$]. 使用钛酸四异丙基酯的 CVD 过程比较安全, 而且反应所需的温度较低^[18]. 利用上节所描述的实验装置, 我们首次研究了以异丙氧钛作为反应物的 UHVCVD 过程. 在此之前, 没有人对 CVD 沉积的氧化钛膜作过原位表征. 反应是在基体温度为 673K 的条件下进行的.

图 2 给出了单晶硅基体 [$\text{Si}(100)-(2\times 1)$] 在薄膜沉积前后的 XPS 全扫描谱. 该 CVD

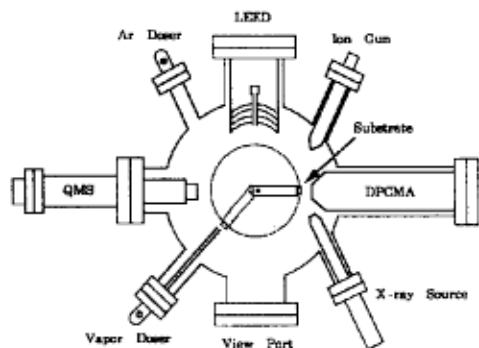


图 1 超高真空化学气相反应及原位表征实验装置的示意图

Fig.1 A schematic diagram of an apparatus for UHVCVD and *in-situ* characterization of thin films

沉积时真空室的压强为 $1\times 10^{-6}\text{Pa}$. 由图 2 我们可以看出, 反应前的基体是非常清洁的, 用 XPS 只能检测到微量的碳杂质. 沉积进行 5 分钟之后, 基体硅的信号明显减弱. 与此同时, XPS 观

察到相当强的钛和氧的信号。这些结果表明，这个反应过程导致了氧化钛在硅基体上的沉积。随着沉积过程的进行，硅基体的信号进一步减弱，而氧和钛的信号不断增强。利用硅信号的衰减程度，我们可以估计沉积速率为每分钟二至三个单层^[19]。因为起始反应物（前体）含有碳元素，我们着重考察了碳杂质掺入薄膜中的可能性。从图2我们可以看到，在沉积的起始阶段，我们可以观察到碳信号增强。在沉积进行15分钟之后，XPS已测不到碳信号了。以上结果表明，在氧化钛薄膜和硅基体的界面确有少量的碳掺入，而薄膜的体相是纯净的氧化钛。这是因为硅基体的化学活性较高，它能与前体分子中的碳元素结合而形成Si-C键。当基体表面被较不活泼的氧化钛覆盖之后，所形成的产物就不含碳杂质。

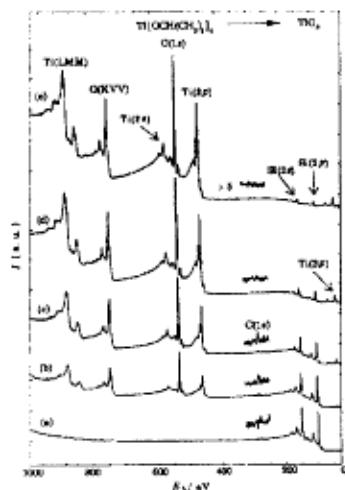


图2 XPS全扫描谱(氧化钛沉积的原位表征)
Fig.2 XPS survey spectra (*in-situ* characterization of titanium oxide deposition) from (a) a clean Si(100) surface and after deposition of titanium oxide at 400 °C for (b) 5 minutes, (c) 10 minutes, (d) 15 minutes and (e) 20 minutes

The C (1s) region is multiplied by a factor of 5; E_b : binding energy; I : intensity.

从上面的讨论可以看出，表面反应对薄膜与基体界面的化学组成起着重要的作用。这一点也可以从Si2p及O1s的结合能分析中进一步得到证实^[19]。在沉积的初始阶段，Si2p主峰的高能一边也出现光电子信号，这表明一部分界面的硅原子是以正的氧化态形式存在的。O1s的能谱分析也表明，在氧化钛薄膜与硅基体的界面同时存在Si-O和Ti-O键。

对于所有用金属有机化合物作为前体的CVD过程，由于反应物含有碳元素，所以分析碳元素掺入的可能性是很有意义的。因为XPS和AES对检测碳元素十分灵敏，所以用这两种技术来研究碳杂质掺入的现象非常有效。虽然薄膜的化学组成可以在沉积之后分析，但有两个主要问题：首先，薄膜样品从反应器到分析室的转移过程中会受到大气污染；其次，对沉积后的薄膜进

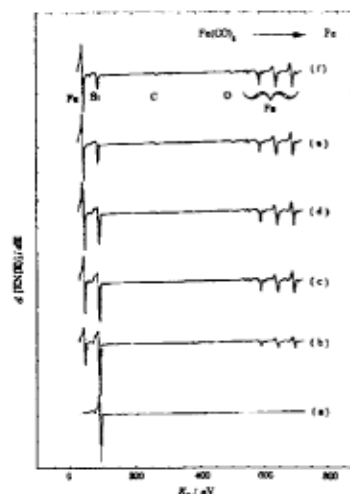


图3 Si(100)表面在铁膜沉积前后的AES谱(铁沉积的原位表征)

Fig.3 Auger electron spectra (*in-situ* characterization of iron deposition) from (a) a clean Si(100) surface and after deposition of iron at 300 °C for (b) 5 minutes, (c) 10 minutes, (d) 15 minutes, (e) 20 minutes and (f) 25 minutes.

The deposition pressure was 1×10^{-6} Pa; E_k : kinetic energy.

行深度剖面分析一般需要用离子溅蚀,使分析结果复杂化.与此相比,在薄膜的沉积过程中对生长的表面进行原位分析具有独到的优点.原位表征方法对于了解沉积的起始阶段特别有效,比如上面所讨论到的碳杂质在界面的掺入及硅-氧键的形成是很难用非原位方法观察到的.

对氧化钛 UHVCVD 的研究还表明,沉积过程中基体的温度对沉积的速率影响很大^[19].同样沉积 5 分钟,在较高反应温度下所形成的薄膜可给出较强的钛和氧的信号,而基体硅的信号较弱.这表明,基体温度越高,所形成的薄膜越厚.这一实验结果说明,该沉积反应是由热引发的,表面反应是沉积过程的决速步.

从 XPS 测得的 Ti2p 结合能和 AES 谱的峰高分析结果表明^[19],以异丙氧钛为反应物的 UHVCVD 所制得的薄膜是定比二氧化钛(TiO₂).由于该沉积过程是在超高真空条件下用单一前体进行的,上面结果表明,异丙氧钛本身就可以提供形成二氧化钛所需的钛和氧,沉积过程不需要外加供氧的反应物.这一结果对于设计二氧化钛膜的沉积过程是有实际意义的.在这一研究工作^[19]发表之后,Chen 等人^[20]利用同样的前体在 SiTiO₃ 及 Al₂O₃ 单晶基体上成功地生长氧化钛膜.他们的实验结果进一步证实了所长的薄膜是纯净定比的二氧化钛.因为 Chen 等人所用的基体是较惰性的氧化物,他们没有在薄膜和基体界面观察到碳杂质掺入.这个结果与我们前面的讨论是相符的.

氧化钛的 UHVCVD 结果说明了表面化学状态(纯净基体表面和生长的膜表面相比)对反应产物的化学组成的影响.我们对铑(Rh)薄膜的 UHVCVD 研究^[21]结果也说明了这一点.利用 Rh(CO)₂(C₅H₇O₂)[dicarbonyl(2,4-pentanedionato)rhodium(I)] 的热分解反应,我们在 Si(111)-(7×7) 基体上淀积 Rh 薄膜.基体的温度在 473-773K 范围内所进行的沉积反应产生含碳和氧的铑薄膜.刚开始形成的薄膜中的碳和氧杂质含量较高^[21],说明纯净的硅单质表面比生长的膜表面化学活性高.如果在硅表面用前面介绍的方法先长一层氧化钛膜,然后再进行铑膜的淀积,所得薄膜中的杂质含量就明显降低了.

上面两个例子充分地说明了 UHVCVD 的一个优点,即在沉积反应之前,人们可以有控制地制备和表征基体的表面状态.这一点对于化学活性高的基体(比如单晶硅)来说,特别有用.正如 Meyerson^[13]所指出的那样,要使硅基体在沉积之前保持无氧状态,必须使用 UHV 反应器.

我们从氧化钛膜的沉积结果知道,钛酸四异丙基酯是制备二氧化钛的一种理想的“单源前体”.由于过程简单而且容易控制,用单一反应物来制备化合物薄膜是人们所希望的.然而,利用单源前体来制备化合物并不总能成功.用 (n-Bu)₂Ga-μ-As(t-Bu₂)₂ 作为单源前体的 UHVCVD 来制备 GaAs 就是一个不够成功的例子^[22].以 Si(100)-(2×2) 作基体,在 673K 的反应温度下可得到含 Ga 和 As 的膜,虽然反应物中含有定比的 Ga 和 As,所形成的膜却是缺砷的. As/Ga 的比值随着沉积过程的进行而减少.所形成的薄膜含有碳杂质,其含量也随着沉积的进行而减少.

上述结果说明了用该单源前体在 UHV 条件下进行 GaAs CVD 所存在的两个潜在的问题.第一个问题是,由于化学活性高的硅表面和含碳的反应物作用而引进碳杂质.一般制备 GaAs 的 CVD 过程是用分开的 Ga 前体和 As 前体. As 前体常用砷化氢(AsH₃).人们一般先用 AsH₃ 与硅表面反应,然后再引进含碳元素的 Ga 前体.由于砷所覆盖的表面比纯净的硅表面活性低,界面的碳杂质含量大为减少.砷化镓的 UHVCVD 结果表明,硅基体界面碳杂质的掺入可能是利用含有机基团的单源前体的一个普遍问题.在沉积之前使基体表面惰化可以减少界面碳杂质含量.

单源前体 UHVCVD 制备 GaAs 的第二个问题是,所形成的膜是不定比的.这可能是由于

砷在 UHV 条件下易于挥发的缘故。Cho 曾报导^[23], 在 UHV 条件下加热 GaAs 到 773K, 在几百秒之内可观察到表面层的 As 优先失去, 所以, 在薄膜生长速率低的情况下, 表面 As 原子的挥发速率比其变成体相原子的速率大, 形成薄膜缺砷大概是难免的, 不定比膜的形成可能是用单源前体 UHVCVD 制备 III-V 薄膜的一个普遍问题。Davis 和 Andrews^[24] 报导的 InP 薄膜制备也反映了这个问题。

在上面所讨论的例子中, 基体表面比所沉积的薄膜表面的化学活性高, 在这些情况下, 含碳的反应物与基体的化学作用使得薄膜基体的界面含有较高的碳杂质, 下面我们将讨论另一种情况, 也就是所沉积的膜表面的化学活性较基体的高。

使用图 1 所示的实验装置, 我们研究了在 Si(100)-(2×2) 表面上沉积铁膜的 UHVCVD。所用的反应物是 Fe(CO)₅, 所考察的沉积反应是在基体温度为 423-873K 的条件下进行的。如果沉积温度高于 473K, 我们可观察到明显的铁膜沉积。在 423-573K 之间, 沉积速率随着基体温度的升高而增长。在更高的温度 (>623K) 条件下, Fe 的 AES 信号强度比 573K 所沉积的膜 (在同样的时间内) 来得弱, 可能是由于所沉积的铁有一部分扩散到基体体相内或是形成了硅化铁的缘故。图 3 给出了用 AES 原位表征 573K 下所进行的铁膜沉积的实验结果。从图中我们可以看到, 刚开始形成的铁膜是比较纯的, 而随着薄膜的生长, 碳和氧的杂质含量增加。铁膜的厚度可以通过控制反应温度或压力而改变。在相同温度 (573K) 及相等时间 (5 分钟) 内沉积铁膜, 所得薄膜厚度随压力增加。原位 AES 表征进一步表明, 铁膜中碳杂质的含量随着铁膜厚度增长而升高。

上面的实验结果进一步说明了表面化学在薄膜沉积过程中的作用。Fe(CO)₅ 在硅表面上的热分解反应产生比较纯的铁膜 (图 3)。当硅表面被所沉积的铁原子覆盖之后, Fe(CO)₅ 分子必须与铁表面起化学作用。由于反应物分子中含有一氧化碳配位体, 而一氧化碳在铁表面非常容易分解^[25], 这就导致了碳和氧杂质的掺入。

从前面所讨论的例子我们可以看出, UHVCVD 在制备薄膜和研究化学气相沉积等方面是非常有价值的。除此之外, UHVCVD 还可以用来制备供其它基础研究用的模型体系, 比如模型催化剂。UHVCVD 可以用来制备氧化物 (比如本文所讨论到的二氧化钛), 金属和金属 / 载体等模型催化剂。模型催化剂通常是通过金属蒸发 (若是制备氧化物的话, 再加一个氧化的步骤) 而制得的^[26,27]。采用这种方法, 每个金属源需要有其专用的窗口, 而且每换一个金属源就得把已有的超高真空室放空。与此相比, 用 UHVCVD 制备模型催化剂就方便得多。沉积反应所需的前体可以通过进气阀引进真空室, 更换前体源时不需打开真空室。可用 UHVCVD 制备的模型催化剂的种类是很多的, 有兴趣的读者可参见文献 [3,4] 和 [12] 所讨论的 CVD 反应。

除了制备含有金属和氧化物的模型催化剂之外, UHVCVD 也可用来制备供模拟催化剂中毒所需的表面。我们曾利用 CH₃SH 作反应物制备硫中毒的铁表面^[28]。在纯净的铁单晶表面 (保持在 103K) 吸附不同含量的 CH₃SH 分子, 然后把铁基体加热到 923K, 就可以得含纯硫 (其覆盖度可通过改变 CH₃SH 的吸附量而控制) 的铁表面。用这种方法, 我们系统地考察了硫原子对铁表面的甲醇热分解反应的影响^[29]。

3 总结

本文所讨论的实验结果说明了表面化学在 CVD 过程中的重要作用, 也表明了 UHVCVD 是考察 CVD 过程的一种有用的研究方法。UHVCVD 对于研究 CVD 过程的起始阶段特别有

价值, 所得到的关于薄膜 / 基体界面的化学信息是用其他方法不易得到的. UHVCVD 还提供了制备模型催化剂的一种方便的方法.

致谢: 本文所综述的研究工作得到了多位同事的合作, 并得到美国国家科学基金会、Corning、DuPont、Exxon 及 Kodak 等公司的资助, 在此一并表示感谢. 作者还感谢北京大学的桂琳琳教授对本文写作的关心和帮助.

参 考 文 献

- 1 Bryant W A. *J. Materials Sci.*, **1977**, **12**:1285
- 2 Vossen J L, Kern W (ed.). *Thin Film Processes II*. Boston: Academic Press, 1991
- 3 Kods T K, Hampden-Smith M J. *The Chemistry of Metals*, VCH, Weinheim, 1994
- 4 Spencer J T. *Prog. Inorg. Chemistry*, **1994**, **41**:145
- 5 Jensen K F. *Adv. in Chemistry Ser.*, **1995**, **245**:397
- 6 Stringfellow G B. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Boston: Academic Press, 1989
- 7 Schulz D L, Marks T J. *Adv. Materials*, **1994**, **6**:719
- 8 Dahnen K-H, Gerfin T. *Prog. Crystal Growth and Characterization*, **1993**, **27**:117
- 9 Gomez-Alcizandre, Sanchez O, Albella J M. *et al. Adv. Materials*, **1995**, **7**:111
- 10 Ashfold M N R, May P W, Rego C A, Everitt N M. *Chemical Society Review*, **1994**, **23**:21
- 11 Galasso F S. *Chemical Vapor Deposited Materials*. Boca Raton: CRC Press, 1991
- 12 Carlsson J O, Jansson U. *Prog. Solid State Chem.*, **1993**, **22**:237
- 13 Meyerson B S. *IBM J. Res. Dev.*, **1990**, **34**:806
- 14 Woodruff D P, Delchar T A. *Modern Techniques of Surface Science (2nd. ed.)*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994
- 15 Liehr M. *J. Vac. Sci. Tech. A*, **1990**, **8**:1939
- 16 Meyerson B S, Kaiser H, Schultz S. *Semiconductor International*, March, 1994, 72
- 17 Ignatiev A. *Adv. Materials & Manufacturing processes*, **1988**, **3**:599
- 18 Lu J P, Wang J, Raj R. *Thin Solid Films*, **1991**, **204**:L13
- 19 Lu J P, Raj R. *J. Materials Research*, **1991**, **6**:1913
- 20 Chen S, Mason M G, Gysling H J. *et al. J. Vac. Sci. Tech. A*, **1993**, **11**:2419
- 21 Lu J P, Chu P W, Raj R, Gysling H. *Thin Solid Films*, **1992**, **208**:172
- 22 Lu J P, Raj R, Wernberg A. *Thin Solid Films*, **1991**, **205**:236
- 23 Cho A Y. *J. Appl. Phys.*, **1971**, **42**:2074
- 24 Davies G J, Andrews D A. *Chemtronics*, **1988**, **3**:4
- 25 Lu J P, Albert M R, Bernasek S L. *Surface Sci.*, **1989**, **217**:55
- 26 Vurens G H, Salmeron M, Somorjai G A. *Prog. Surf. Sci.*, **1990**, **32**:333
- 27 Campbell C T. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, **41**:775
- 28 Lu J P, Albert M R, Bernasek S L. *J. Vac. Sci. Tech. A*, **1991**, **9**:2788
- 29 Lu J P, Albert M R, Bernasek S L. *Surface Sci.*, **1991**, **258**:269