

激光化学沉积膜层的结构与形成

邱 明 新

(上海市激光技术研究所)

R. Monot

H. Van den Bergh

(瑞士联邦洛桑技术大学实验物理研究所)

(瑞士联邦洛桑技术大学化学系)

摘 要

本文以四甲基锡与 $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 作为工作物质,通过激光光致热分解和光分解,在石英基片上和电子显微镜碳膜上沉积锡膜与铂膜,研究光分解和光致热分解产生的膜层的结构与形成,测定膜层的沉积速率。文中给出了膜层沉积速率的一种新测定方法,用该方法可测定工作物质的蒸汽压。由光分解引起的锡膜沉积速率与光强成线性关系,并一直保持到小银灯的微弱光强,说明了四甲基锡的分解是单光子过程。由于干涉条纹的最小距离可知,光分解沉积的分辨本领可小于 0.2 微米。

一、前 言

激光被用于半导体技术中,产生半导体的掺杂、外延与氧化^[1]。1979 年开始用激光化学方法,在固体表面微区沉积膜层^[2],有可能用于集成电路的修补^[3]、局部掺杂^[4]和扫描光刻等。目前已能沉积镉、锌、铝、碳、硼、钙、铋、硅、锗、铁、锡、钨和铬等物质。

本文使用氩激光 514.5 nm 和 454.5 nm,倍频光 257.3 nm 以及汞灯谱线 253.7 nm 作为沉积光源,通过光致热分解或光分解在石英片上或电子显微镜碳膜上分解四甲基锡与 $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 沉积锡与铂,锡膜与铂膜通过电子显微镜与光学显微镜观察其膜层结构。测得了膜层沉积速率与光强及气压的依赖关系。给出了一种测量膜层沉积速率的新方法,用这一方法测定了工作物质的蒸汽压。从实验结果得出四甲基锡光分解过程是单光子吸收过程。也得到光分解沉积的最小分辨本领小于 0.2 μ 。

二、实验原理与装置

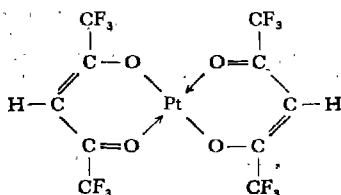
有两种方法可以产生激光沉积。一是光致热分解沉积^[5,6],激光被聚焦到固体表面产生局部高温区。气相有机金属化合物分子碰撞在这一区域上,被加热分解出金属原子沉积在固体表面上。光致热分解沉积适于半导体局部掺杂,局部加热有助于沉积在半导体表面的杂质原子扩散到半导体晶格中去形成 P-N 结。大多数能量大或平均功率高的激光器,如二氧化碳激

光; 钪铝石榴石激光和氩激光等均可用于光致热分解沉积。而另一是光分解沉积^[7], 用短波长激光, 如某些准分子激光及氩激光倍频光束。在沉积表面由于聚焦产生紫外光密度很强, 金属有机分子吸收光子通过内部能量转移, 如果激发能大于金属原子的分解能, 则分解出金属原子, 经扩散沉积在固体表面上。光分解沉积过程中, 基片不加热, 因而不产生应力 and 形变, 膜层也不发生溶解与再结晶, 膜层均匀。光分解沉积具有高分辨率, 适于集成电路应用。

氩激光 514.5 nm 和 454.5 nm、倍频光 257.3 nm 以及汞灯谱线 253.7 nm 被采用为光沉积光源, 分别用于光致热分解与光分解。倍频光 257.3 nm 是通过氩激光 514.5 nm 倍频获得, 倍频晶体 ADP 采用 90 度温度相位匹配, 温度控制器的控制精度达 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 。入射端窗口镀 514.5 nm 增透膜, 出射端窗口镀 257.3 nm 增透膜。514.5 nm 为垂直偏振, 257.3 nm 为水平偏振, 用格兰-汤姆逊棱镜将二束光分开。

光沉积的气室有一个加热的夹层, 用水浴驱动恒定温度的液体在夹层中流过, 使气室保持一定的温度。气室两端为石英窗, 光束通过窗口被聚焦在气室中的石英片或电子显微镜碳膜上。聚焦透镜焦距为 5 cm 的石英透镜。气室按装在三维可微调的平台上, 改变沉积位置与调节与透镜之间的距离。气室抽至 1×10^{-3} torr 真空度, 然后充入金属有机化合物和缓冲气体。

四甲基锡是无色透明液体, 在真空中很易蒸发。而 Pt(CFACAC) 则是一种桔红色的固体, 分子量为 609, 结构式为



沉积基板为电子显微镜碳膜和石英片。前者在高电压透射式电子显微镜 Philips EM 300F 观察沉积斑点的放大图象和衍射模式。后者在光学显微镜下观察。

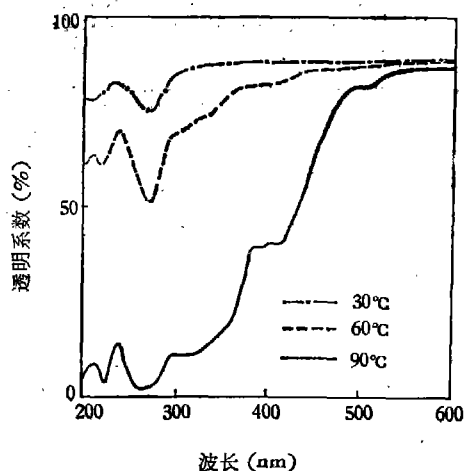


图1 Pt(CFACAC) 的吸收谱

短紫外波长的吸收系数的大小直接与光分解量子效率联系在一起, 工作物质的吸收系数用分光光度计 Acta MVII 测定。在 200 nm 至 700 nm 之间, 四甲基锡的吸收系数很小, 257.3 nm 处的吸收系数仅为 $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ 。而 Pt(CFACAC) 在 260 nm 处有一很强的吸收峰, 吸收系数高达 $0.23 \text{ cm}^{-1} \text{ torr}^{-1}$ 。图 1 为 Pt(CFACAC) 在 30°C, 60°C 和 90°C 的吸收谱。

相对沉积速率通过测定膜层透明度的变化率得到。如果膜层物质的吸收系数已知或用其它方法测得, 则绝对沉积速率便可定出。膜层沉积速率的其它测定方法, 见文献[8]。

三、锡膜的沉积

图 2a 为光致热分解沉积的锡膜, 具有不均匀的带状结构。中心区域为溅射带, 温度最高,

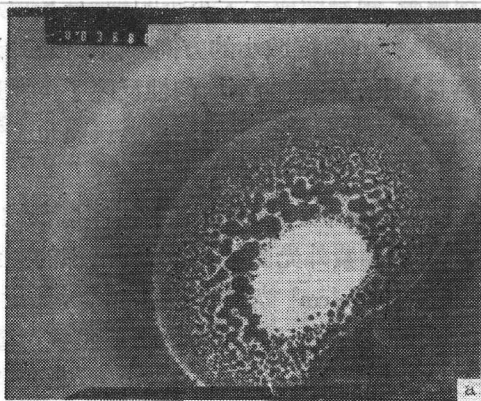


图 2a 光致热分解沉积锡膜的花纹

(中心区线为 6.3μ , 中间带外径为 16.8μ , 外带最大线径为 25μ , 514.5nm 为 $2.3 \times 10^4 \text{w/cm}^2$, 曝光时间为 2s , 四甲基锡蒸汽压为 10torr)



图 2b 光分解沉积锡膜的斑点

(线度: 长 14μ , 宽 7μ , 257.3nm 为 $3.8 \times 10^3 \text{w/cm}^2$, 曝光时间为 30s , 四甲基锡蒸汽压为 10torr)

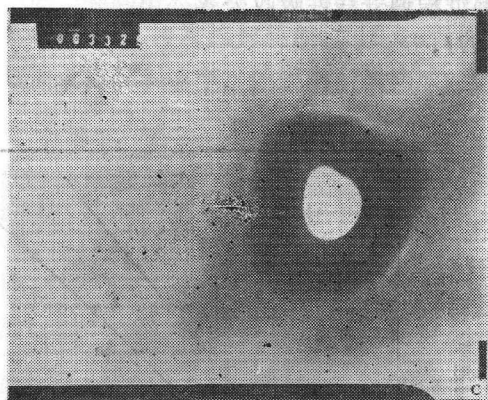


图 2c 强紫外光分解沉积锡膜的花纹

(中心区最大线径为 3μ , 结晶带外径为 10μ)

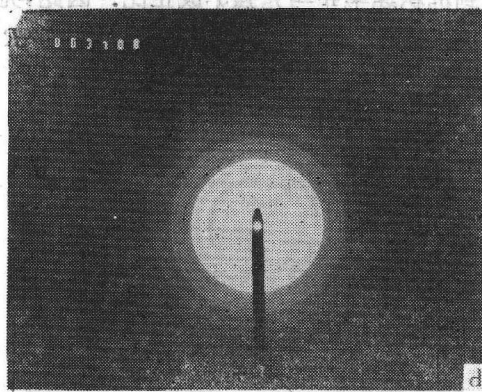


图 2d 光分解沉积锡膜结晶带的电子衍射花纹

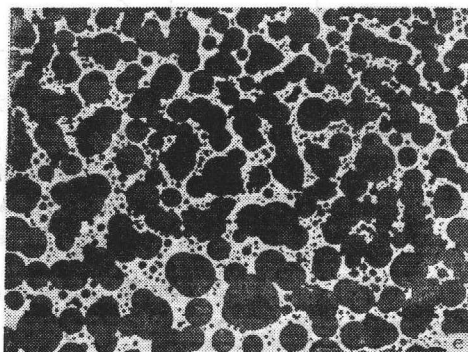


图 2e 光致热分解沉积锡膜的溶解带结构

(图上横向总长为 2000nm)

由于溅射、蒸发与流动,不残留锡层。邻近的是溶解带,锡凝结成大大小小的球,与基片加热常规镀膜得到的结构相似^[1]。锡球直径由中心向外递减,与温度减小的方向一致。最外边的是结晶带,温度低于锡的熔点,由内层传导出来的热量加热。锡膜的不均匀性反映了沉积斑点上温度分布的不均匀性,温度从中心向斑点边缘递减。热沉积的其它低熔点金属膜也有类似的不均匀性,不能用测定透光率方法测定膜层的沉积速率。

图 2b 为 257.3 nm 光分解沉积锡膜的斑点,除了边缘部分有干涉条纹外,膜层很均匀。增加紫外光强时,斑点中心温度升高,出现结晶区。再增加紫外光强时,光分解沉积的斑纹与光致热分解沉积的斑纹相差不多。例如图 2c 在 $2.5 \times 10^3 \text{ w/cm}^2$ 光强下,中心区为溅射带,边上为结晶带。结晶带由很多不同趋向的微小晶体组成,其电子显微镜的衍射模式于图 2d 所示。而斑纹图 2b 的衍射花纹为厚的环,说明它是无定形结构。图 2e 为光致热沉积锡膜的熔介带放大结构,图的横向长度为 2000nm。图上为大小不等的锡球组成,最大的直径为 240nm,小的锡球直径小至 1 nm 以下,但都呈规则的圆形。

如上所述,用弱紫外光光分解沉积的锡膜,其沉积速率可通过膜层的透光率随时间变化率来测定。图 3 给出光分解沉积的锡膜的沉积速率正比于工作物质的气压或浓度 N 。又从图 4 得到沉积速率 R 与光强 I 成正比。因此,光分解沉积遵守线性吸收公式

$$R = gNI, \quad (1)$$

式中 g 为比例系数。

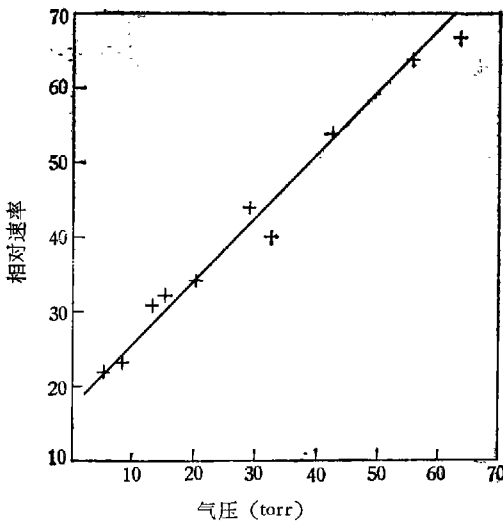


图 3 光分解锡膜的相对沉积速率与四甲基锡蒸汽压的关系
(257.3 nm 为 $3.6 \times 10^2 \text{ w/cm}^2$)

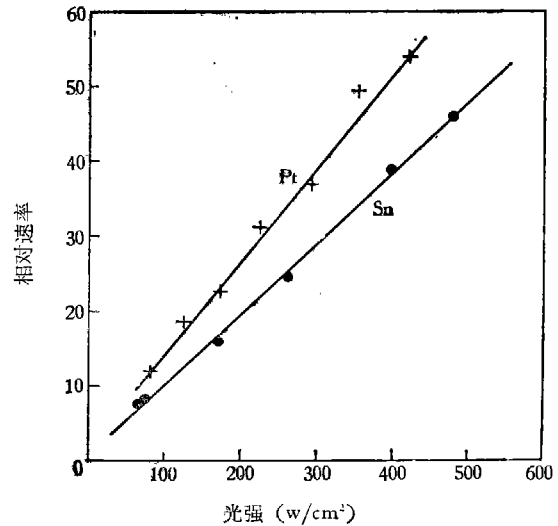


图 4 光分解铂膜与锡膜的相对沉积速率与光强的关系
(Pt(CFACAC) 为 $7 \times 10^{-3} \text{ torr}$;
四甲基锡为 60torr)

低压汞灯经紫外高透滤光片过滤后,获得 253.7 nm 输出 3 毫瓦。光束面积为 6 厘米²,聚焦后光斑面积为 1 厘米²,波长与倍频光波长 257.3 nm 差不多,但光强比后者减弱 10^6 倍。经 24 小时曝光后,在石英片上沉积一层褐黄色的锡膜,与基片结合得非常牢固,用一般绸布很难擦除,但可被盐酸洗掉。膜在显微镜下的图象很均匀,沉积速率小到 10^{-3} Å/s ,但(1)式仍然能

满足,故四甲基锡的光分解是单光子过程



图 6 为光分解沉积锡膜斑点边缘的干涉条纹,光强强的一方光分解沉积多,弱的地方沉积小,记录了干涉图象. 图象中条纹的最小间距为 0.15μ , 因此光分解沉积的分辨本领至少可达 0.2μ .

四、铂膜的沉积

在图 4 中另一条线是光分解沉积铂膜的速率与气压的关系,气室温度为 39°C 或蒸汽压为 $7.5 \times 10^{-3}\text{torr}$. 虽则 $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 工作气压比四甲基锡低 4 个数量级,而光分解速率还是前者大. 两者的沉积速率与光强的关系都是线性的.

铂是一种高熔点金属,在光致热分解沉积时,铂膜仍然很均匀,没有熔解现象,如图 6a 所示. 因此在光致热分解沉积时,可用透过率的变化率的测定求得沉积速率. 铂膜由多晶构成,其电子衍射花纹如图 6b 所示.

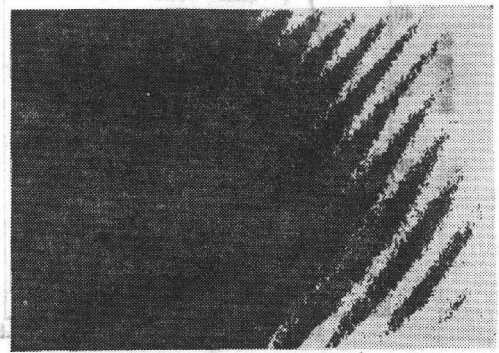


图 5 光分解沉积锡膜的干涉图象

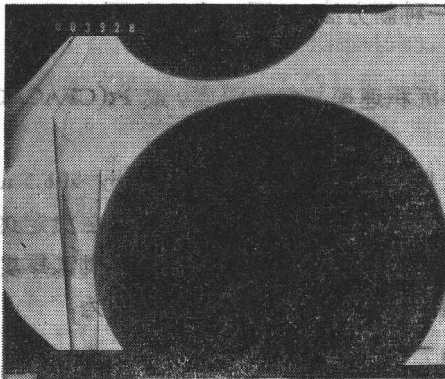


图 6a 光致热分解沉积铂膜的斑纹
(514.5nm 为 $3.2 \times 10^3\text{w}/\text{cm}^2$, 曝光时间为 15s , $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 为 $7.5 \times 10^{-3}\text{torr}$.)

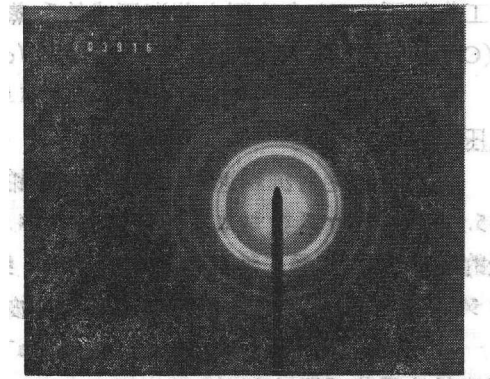


图 6b 光致热分解沉积铂膜的电子衍射花纹

光致热分解铂膜的沉积速率与光强的关系如图 7 所示. 低激光光强时,沉积速率与光强成线性关系. 光强较高时达到了饱和,饱和的原因与单位时间单位面积基板上受到分子的碰撞次数有关. 温度升高时,碰撞在光斑焦点上的分子的分解几率增加了,最大几率为 1. 饱和时光致热分解沉积速率可表达为:

$$R_s = \frac{N\bar{v}d^3}{4}, \quad (3)$$

式中 N 为分子数浓度, d 为晶格常数, $\bar{v}$ 为分子平均速率.

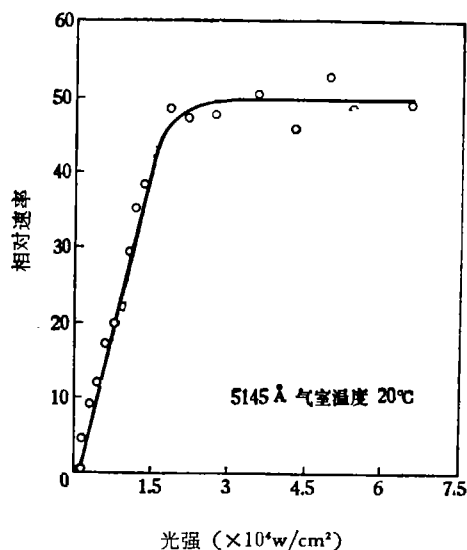


图7 光致热分解铂膜的沉积速率与光强的关系
(514.5nm 为沉积光源, Pt(CFACAC)
为 1.5×10^{-3} torr.)

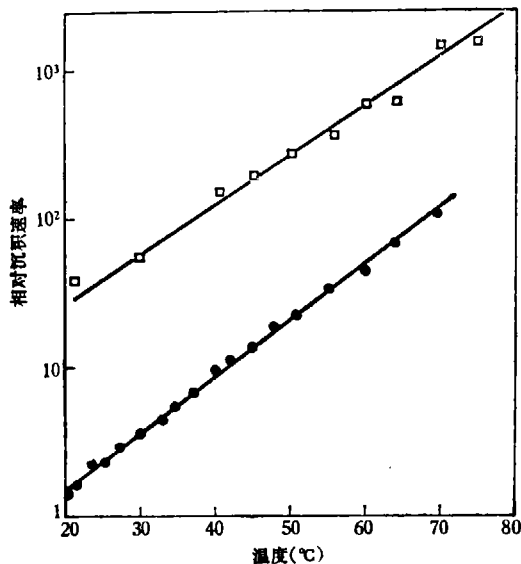


图8 铂膜沉积速率与气室温度
(光致热分解(□)用 514.5nm, 6.4×10^3 w/cm²
光分解(●)用 257.3nm, 2.9×10^2 w/cm²)

反过来,如果沉积速率用其它方法求得,则用(3)式可求得气室中工作气体的分子浓度,或工作气压。这成为测定蒸汽压或饱和蒸汽压的一种新方法。图7也给出了光致热分解 Pt(CFACAC) 的光强阈值为 1.5×10^3 w/cm²。

图8给出了铂膜光致热分解沉积速率与光分解沉积速率与气室温度,或 Pt(CFACAC) 蒸汽压的关系。

为了确定绝对沉积速率,必须知道铂膜的吸收系数,物理手册^[10]给出 508.5 nm 和 435.5 nm 的吸收系数与本文使用波长 514.5 nm 和 454.5 nm 不同,故用实验方法测定这两波长的吸收系数。用二块真空蒸镀的铂膜,经薄膜厚度和表面轮廓测量仪测量得到其厚度分别为 50 Å 和 80 Å。并用分光光度计测定各波长的反射率与透射率,求得吸收系数为

$$\alpha_{514} = 4.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ 和 } \alpha_{454} = 4.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$

两波长的吸收系数比仅为

$$\frac{\alpha_{454.5}}{\alpha_{514.5}} = 1.2,$$

而在同样光强下,沉积速率比达 $\frac{R_{454.5}}{R_{514.5}} = 8.3$ 。这是由于 454.5 nm 光被膜层吸收较多的能量,激光焦点处的温度比 514.5 nm 高 32.5°C。

五、蒸汽压的测定

由公式(3)可以用来测定饱和蒸汽压

$$P = \frac{4R_s k T}{\bar{V} d^3}, \quad (4)$$

式中 T 为绝对温度, k 为玻氏常数, R_s 为饱和绝对沉积速率。

为了比较, 本文也用溶液吸收法测量了 $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 的饱和蒸汽压。用氯仿作为溶剂, 称取少量 $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 溶入氯仿。在双光束分光光度计中, 纯氯仿和溶有 $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 的氯仿分别在一个光路上, 光度计扫出不同波长上的吸收系数。本文取三个波长上的值进行计算, 得到

$$\alpha_{240} = 4.36 \times 10^{-17} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}, \quad \alpha_{320} = 2.12 \times 10^{-17} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1},$$

$$\alpha_{400} = 7.97 \times 10^{-18} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}.$$

再用恒温温室在不同温度上测得不同波长上的 $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 的吸收系数, 分别用 240 nm, 320 nm 和 400 nm 三个波长上的吸收系数计算得分子浓度, 然后对得到的三个浓度进行平均。高温处的误差小于 5%, 20°C 和 30°C 处的误差较大, 为 $\pm 20\%$ 。测得的蒸汽压与温度的关系如图 9 中实线所示。

本文用光致热沉积方法, 在温度 16°C, 21.5°C 和 27°C 测得结果如图 9 中圆点所示, 其误差小于 $\pm 10\%$ 。

从热力学^[11,12] 有饱和蒸汽压方程

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + C \ln T, \quad (5)$$

式中 A, B, C 为待定系数。分别取 40°C, 60°C 和 80°C 的结果代入公式 (5), 可求得 $A = -810.5$, $B = -3.0462 \times 10^4 \text{K}$ 和 $C = 123.2$ 。这一结果适于 40°C 至 80°C 之间区间。40°C 以下用其延长线虚线表示。

光沉积测定蒸汽压和饱和蒸汽压技术, 也可用于其它高熔点金属的有机化合物中。

作者对 J. P. Borel 教授对此工作的支持; P. Cornaz 教授参与某些讨论; J. M. Philipue 先生制备 $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 及给予的其他帮助以及 A. Vounez, M. Fazan 和 M. Fluelu 先生在按装电子线路、制备电子显微镜碳膜和调试电子显微镜等方面给予技术上的帮助, 均表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Poate, J. M. & Brown, W. L., *Phys. Today*, **35**(1982), 6: 24—32.
- [2] Deutsch, T. F., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 175.
- [3] Deutsch, T. F., et al., *ibid.*, **36**(1980), 847—849.
- [4] Ehrlish, D. J., et al., *ibid.*, **36**(1980), 916—918.
- [5] Rytz-Froidevaux, Y., et al., *Appl. Phys.*, **A27**(1982), 133—138.
- [6] Leyendecker, G., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **39**(1981), 921—923.
- [7] Ehrlish, D. J., et al., *J. Vac. Sci. Tech.*, **21**(1982), 23—32.
- [8] Donea, V., et al., *Opt. Lett.*, **6**(1981), 563—566.
- [9] Truong, V. V., et al., *Appl. Opt.*, **21**(1982), 2508—2512.
- [10] Gray, D. E., *American Institute of Physics Handbook*, New York, 1979.
- [11] Kittel, C., *Thermal Physics*, New York, 1969.
- [12] Ehrlish, D. J., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **38**(1981), 947—948.

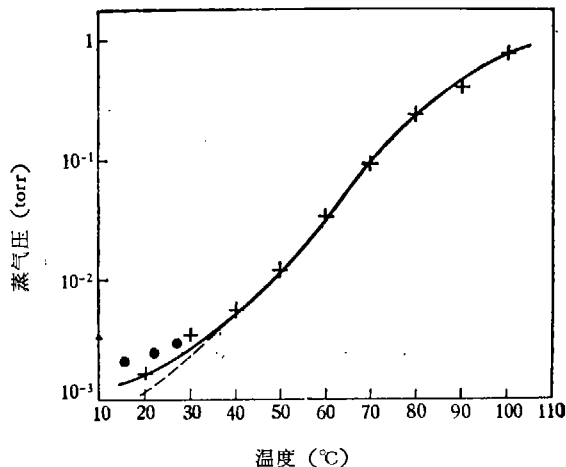


图 9 $\text{Pt}(\text{CFACAC})$ 饱和蒸汽压与温度的关系

(实线: 溶液吸收法的结果; 圆点: 光沉积法的结果; 虚线: 公式(5)的延长线)