

等离子体化学气相淀积法生长 Y_2O_3 薄膜*

彭定坤 于晖 孟广耀 沈瑜生

(中国科学技术大学应用化学系 合肥)

采用等离子体激活的化学气相淀积装置系统,以钇的 β -二酮类螯合物($Y(DPM)_3$)为源物质,于低温低压等离子体条件下,在单晶硅、兰宝石和石英玻璃衬底上生长了 Y_2O_3 薄膜。对生长层进行形貌观察、表面组成分析、X-射线衍射结构分析和光学性能测试。结果表明,淀积层形貌和结构与衬底性质有关。 Y_2O_3 生长层与单晶硅和兰宝石衬底存在确定的外延关系,在无定形石英玻璃衬底上的生长层则是附着良好的非晶态膜。

关键词:薄膜 化学气相淀积 氧化钇

引言

Y_2O_3 或含有 Y_2O_3 的复合氧化物具有优良的光学和电学性质。其中 Y_2O_3 薄膜是高性能的介电材料^[1], Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 是高温离子导体,已用来试制固体电解质氧传感器^[2,3],但是,迄今 Y_2O_3 薄膜材料的研究报道甚少。探索和研制不同形态稀土化合物薄膜,尤其是单晶薄膜,进而研究其结构和性能关系是有意义的。在各种薄膜制备工艺中,化学气相淀积法(简称CVD法)因在新材料探索上尤有独到之处而获得广泛应用^[4]。在CVD法中,源物质的选取和源区反应的设置是能否成功获得淀积膜的关键。鉴于稀土化合物中没有普通易得的气态源和蒸气压均为相当高的液态源,但稀土的 β -二酮类螯合物热稳定性和挥发性则均好。利用它们为固态源,镰田等^[5]用热CVD法得到高取向性 Y_2O_3 及 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体膜。但尚未见到关于应用等离子体激活的化学气相淀积法生长 Y_2O_3 薄膜的报道。

本文报道运用等离子体气相淀积工艺,采用挥发性的固态配合物为源物质,在各种衬底上生长 Y_2O_3 薄膜,初步研究其表面形貌、组成和结构以及光学性质。

本文于1986年11月29日收到。

* 中国科学院科学基金资助课题。

实 验

一. 淀积装置和典型淀积条件

本实验采用的装置如图 1 所示, 系双温区等离子体气相淀积系统。源物质是自制, 真空升华提纯的 $Y(DPM)_3$ (2, 2, 6, 6 四甲基 2, 4 己二酮合钇), 用红外光谱、元素分析和熔点测定等方法鉴定。将纯净的 $Y(DPM)_3$ 粉板铺满石英舟, 置于反应管进气端, 源区温度 140°C , 以射频发生器 (GP-02 型, 10-10.5 MHz, 200 W) 为等离子体发生源, O_2 为反应气, 体系压力在 1—10 torr 左右, 以 $Si(III)$, $\alpha-Al_2O_3(1\bar{1}02)$ 和石英玻璃为衬底, 预先清洗和化学腐蚀后放在石英托架上置于淀积区内, 淀积温度约 100°C , 生长时间一般 1—3 小时。

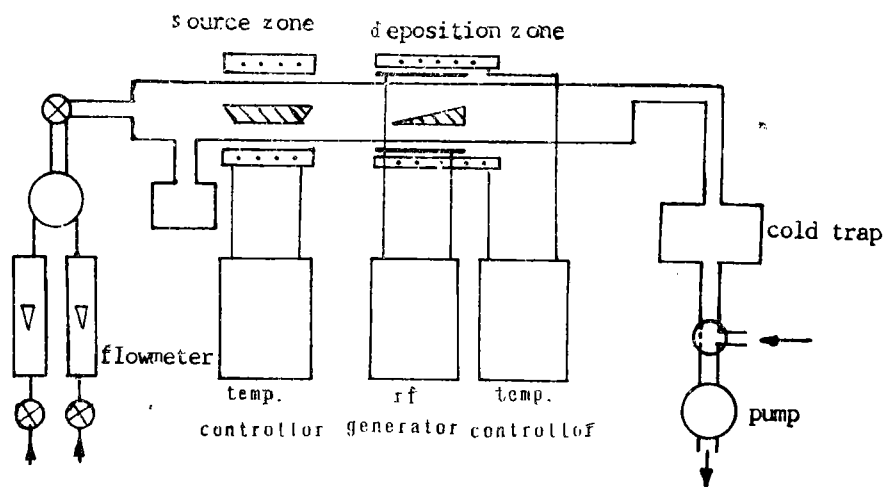


图 1 等离子体气相淀积装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of PCVD apparatus

二. 形貌观察、组成和结晶学鉴定

用 XJB-1 型金相显微镜和日立 X-650 型扫描电镜观察 Y_2O_3 生长层形貌。在金相显微镜下对生长层断面进行厚度测量, 以计算平均淀积速率。

在 ESCALAB MK II 型电子能谱仪上对淀积表面进行 X 光电子能谱分析, 同时对透明衬底上的 Y_2O_3 薄膜试样进行可见紫外光吸收分析 (岛津 UV-240 型分光光度计), 利用 D/max-rA 转靶 X 射线仪对试片进行结构分析。

结果与讨论

一. 薄膜生长

通过对几种钇的 β -二酮螯合物热稳定性和挥发性的比较^[6], 选取 $Y(DPM)_3$ 为固态源, 能够在低温低压下重复得到黄色、表观均匀、附着良好的淀积层。生长速率随时间呈线性关系, 淀积时间 1 hr, 平均膜厚 $8\ \mu\text{m}$ 。生长层的电子能谱分析表明, 在 各 种

衬底上淀积膜的成份都是O及Y。图2示出蓝宝石衬底上 Y_2O_3 生长层的光电子能谱。杂质为碳及硅,碳可能来自反应剂Y(DPM)₃本身,也可能因有机溶剂清洗时的沾污,硅则来自反应管和石英托架。观察还表明,当源温超过140°C,衬底上附着一层疏散的源物质或是得不到完善的浆积层。究其原因因为源温较高时,输运过快,等离子体功率不足以激活、分解反应剂分子。推测其生长机制是源物质气相激活分解,吸附于衬底表面与激活态氧反应形成氧化物淀积层。

二. 淀积层形貌与结构

图3(a)~(c)分别是硅,宝石和石英玻璃衬底上 Y_2O_3 生长层的金相显微照片。由图可见,硅片上的 Y_2O_3 生长层表面平整,蓝宝石及石英玻璃上的生长层都有放射状皱折。淀积膜较厚($>20\mu m$)情况下,表面呈现纹裂。

由图4的扫描电镜照片可见,这些纹裂

是成膜之后,因膜与衬底的热失配产生的收缩应力造成的结果。因此需选择合宜的衬底和工艺参数,特别注重工艺条件和淀积后的热处理对衬底- Y_2O_3 膜界面层的影响,以提高较厚层 Y_2O_3 膜的表面质量。图5是各种衬底上生长层的X射线衍射图,同时列出了 Y_2O_3 粉末图和文献结果以作比较。由图7(a)可见, $Y_2O_3/Si(III)$ X射线衍射图上只出现一个强度很高的(222)面衍射峰,在蓝宝石衬底上的 Y_2O_3 层X射线衍射图上出现两个强衍射峰,一是(211),另一是(422),这实际是同一晶面的二级衍射。表面单晶衬底上的淀积不是杂乱无章的多晶堆积而是高度的取向性。可以认为 Y_2O_3 生长层与单晶硅和蓝宝石衬底具有某种外延关系,分别为 $Y_2O_3(222)//Si(III)$ $Y_2O_3(211)//\alpha-Al_2O_3$

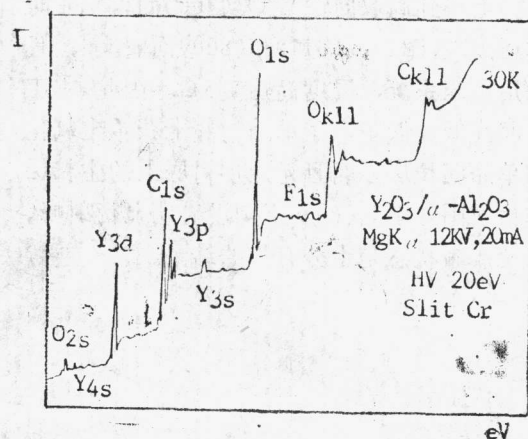


图2 蓝宝石衬底上 Y_2O_3 生长层的光电子能谱
Fig. 2 X-ray photo-electron energy spectra of Y_2O_3 growth layer on sapphire

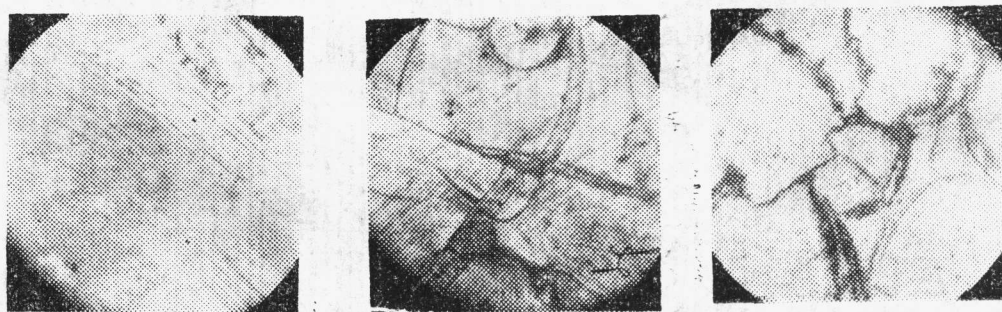


图3 Y_2O_3 生长层金相显微照片, (放大85倍)

Fig. 3 Metallograph of Y_2O_3 thin films, (85 times)

(a) on silicon (b) on sapphire (c) on quartz glass

(1102)。Y₂O₃与Si同属立方结构，其 a_0 值分别为10.602和5.4301，因此，二者有外延关系是可以理解的。文献虽报道^[6]在Si(Ⅲ)上得到高取向性Y₂O₃(400)面，但同时本还出现(521)，(611)和(800)面弱峰，且采用常压系统，温度高达675℃。因此，本工作能在低温低压下于单晶衬底上获希土氧化物单晶淀积层，而且无定形衬底上的生长层的衍射图(图5(c))上则没有明显衍射峰，呈现非晶状态是十分有趣的结果。



图4 Y₂O₃层扫描电镜照片，放大1000倍
Fig. 4 SEM photo of Y₂O₃ thin films
upper: Y₂O₃/α-Al₂O₃(1102)
below: Y₂O₃/Si(Ⅲ)

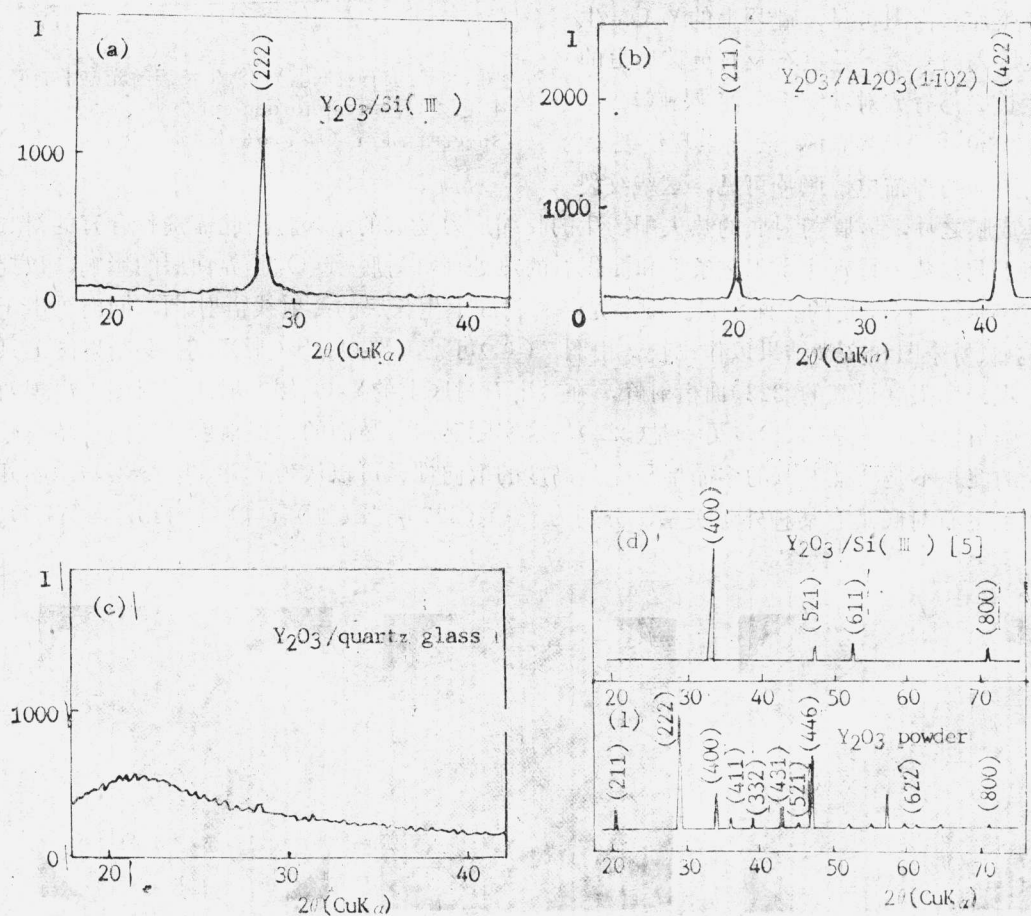


图5 Y₂O₃生长层的X射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Y₂O₃ films

- (a) Y₂O₃/Si(Ⅲ) (b) Y₂O₃/α-Al₂O₃(1102) (c) Y₂O₃/quartz glass
(d) Y₂O₃/Si(Ⅲ), after K. Kamata et al [5] (e) Y₂O₃ powder

从下表的不同试片X射线衍射强度对比可以看出, Y_2O_3 单晶膜的择优取向与粉末形式不同,这暗示借助于选取不同衬底可能得到不同晶面的薄膜,有助于对单晶 ϵ 面性质的研究。深入工作还在进一步进行。

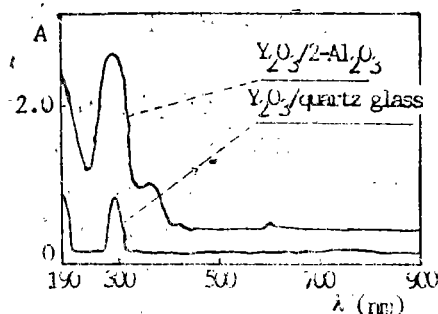
表1 不同样品X射线衍射强度对照

Table1 Comparison of X-ray Diffraction Intensity for Different Y_2O_3 Film

Specimens			
crystalline intensity plane specimen	(222)	(211)	(422)
Y_2O_3 powder	100	16	1
$Y_2O_3/Si(111)$	100	0	0
$Y_2O_3/\alpha-Al_2O_3(1102)$	0	4	100

三. 生长层的光吸收特性

图6是在透明蓝宝石和石英玻璃衬底上的 Y_2O_3 薄膜的紫外—可见光的吸收谱,在可见光区基本上是一常数,在紫外光区出现吸收峰,特征波长为3000 Å,考虑到透明 Y_2O_3 膜对可见光有良好透过性,对紫外线强吸收可考虑其紫外防护方面的应用。

图6 Y_2O_3 薄膜的紫外—可见吸收光谱Fig.6 Ultraviolet visible absorption spectra of Y_2O_3 thin films

致谢: 实验工作中得到本校元素成份与结构分析中心周贵恩、李明荣同志协助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Wiktorczyk, T. and Wesolowska, C., *Thin Solid Films*, 122, 171(1985).
- [2] Logotheis, E.M., Vassell, W.C., Hetrick, R.E. and Kaiser, W.J., *Proc of the third International Conference on Solid State Sensors and Actuators*, pp.333-335, 1985.
- [3] 彭定坤、方起、胡克鑫、孟广耀, 中日传感器技术学习讨论会论文汇编, 413页 哈尔滨, 1986, 7.

- [4] 孟广耀编著, 化学气相沉积与无机新材料, 科学出版社, 北京, 1984.
[5] 镰田善一郎, 松本茂树, 柴田吉茂, 窑业协会志, 90(1)46(1982).
[6] 于晖, 孟广耀, 彭定坤, 中国科技大学学报, 1986年增刊.

PLASMA CVD GROWTH OF Y_2O_3 THIN FILM

Peng Dingkun Yu Hui Meng Guangyao Shen Yisheng

(*Department of Applied Chemistry, The University
of Science & Technology of China*)

Y_2O_3 thin films were deposited on different substrates, such as single crystal silicon, sapphire and quartz glass by plasma CVD technique at low pressure and low temperature using β -diketone chelate of yttrium as source material. A set of optimized deposition conditions was presented together with surface morphology, composition, structural and optical properties of the films. Depending on the substrate materials, the deposited layer could be amorphous, polycrystalline or single crystal film. The crystallographic orientation of (222) on Si(111) and (422) on $\alpha-Al_2O_3$ (1102) was found. Deposited film on quartz glass was amorphous. Transparent films well adhered to the substrate were obtained with deposited rates of about 1300 Å/min. Ultraviolet visible absorption spectra for the films on sapphire and quartz glass exhibited strong absorbance in the range 190-400 nm and absorbance without specific bands throughout the visible spectrum.

Keywords thin film chemical vapor deposition (CVD) yttrium oxide