

集团离子束成膜技术

郭 华 聪

(四川大学原子核科学技术研究所)

1972年,日本京都大学电子学系的高木俊宜等人提出了一种新的成膜技术,叫做集团离子束成膜技术^[1]。这种技术有一系列优点:成膜速度快,每分钟可达数十毫微米到数微米。膜的密度接近大块物质的密度,膜和基板的附着力强。可以控制生成膜的性质,可以在较低基板温度下生成单晶膜、非晶膜、金属膜、绝缘体膜、化合物膜和高分子膜,成膜质量优于其他成膜技术^[2,3]。近年来这项技术发展较快,日本三菱电机、真空技术、双叶电子工业等公司相继发表集团离子束装置的专利,美国Eaton公司已制成商用装置出售。各种工业应用研究也在进行之中,如对非晶硅太阳能电池、三维超大规模集成电路的硅单晶膜、微电子学器件的铝和二氧化硅膜、硫化锌电致发光显示膜和各种光学膜的制备等的研究^[4,5]。中国科学院半导体研究所也建成了集团离子束成膜装置^[6],并在硅基板上生长出锗单晶膜。

一、集团离子束源

图1是集团离子束源的构造示意图。在发射区1,源材料被装在坩埚中,用钨丝发射电子可以使源材料加热到2000℃,在高温作用下,源材料产生蒸气。当蒸气原子从小于1mm的喷口喷出时,因绝热膨胀而冷凝成由500—2000个原子组成的中性集团,在通过离化区2时,由于外加电子流和中性集团碰撞,使10—50%的中性集团离化,并带上一个正电荷。在0—10kV加速电压 V_a 的作用下,这些离化集团飞向基板3,沉积成薄膜。假设集团中包含1000个原子,在加速电压为10kV时,每个原子平均能量为

10eV。

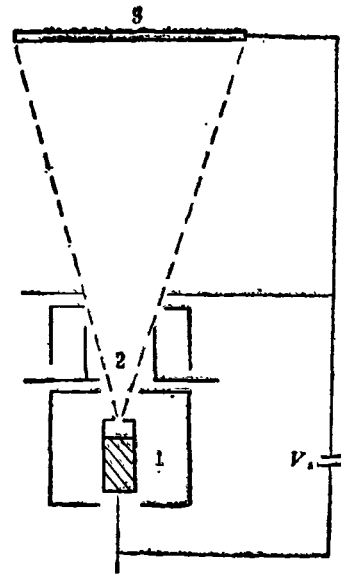


图1 集团离子束源示意图

1.发射区; 2.离化区; 3.基板

根据绝热膨胀方程可知,膨胀后的蒸气温度 T_1 可由下式求出^[7,8]:

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad (1)$$

式中 T_0, P_0 分别为坩埚中蒸气的温度和气压; T_1, P_1 分别为通过喷口绝热膨胀后的温度和气压。 γ 可用下式表示:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{f}, \quad (2)$$

式中 c_p, c_v 分别为源材料的定压比热和定容比热; f 为气体分子自由度。对单原子气体, $f=3$,则 $\gamma = \frac{5}{3}$ 。

如喷口足够小,并使 $P_1/P_0 = 10^{-3}$,则 $T_1/$

$T_0 \approx 10^{-1}$ 。对一般材料, 如果 T_0 大于或等于沸点温度, 则在温度为 T_1 时, 这种材料处于固态。也就是说, 在温度为 T_1 时, 喷出的蒸气原子可以冷凝成集团。

蒸气通过喷孔的发射速度为

$$v_0^2 = \frac{2\gamma}{(\gamma-1)} \frac{P_0}{\rho_0} \left[1 - \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right], \quad (3)$$

式中 ρ_0 为坩埚中蒸气密度, 通常用下式表示:

$$\rho_0 = \left(\frac{T_0}{Q} \right) \left(\frac{dP}{dT_0} \right). \quad (4)$$

对于 Cu 蒸发热, $Q = 72.8 \text{ kcal/mol}$,

$$\frac{dP}{dT_0} = 0.01 \text{ Torr/k.}$$

当 $P_0 = 1 \text{ Torr}$, $P_1 = 10^{-5} \text{ Torr}$, $T_0 = 1890 \text{ K}$ 时, 1000 个 Cu 原子集团的漂移速度等效于受到 400V 加速电压所得到的速度。

二、成膜特点

1. 当集团离子入射到基板表面上时, 离化集团破裂成单个原子, 离化集团的动量转变为各个原子的面扩散能。在膜生长过程中, 由于面扩散能的作用, 提高了膜的成核密度和吸附原子的面迁移率, 改善了膜的质量。在真空蒸发成膜时, 表面吸附原子的最大迁移距离约为 $6 \mu\text{m}$ 。在集团离子束成膜时, 观察到吸附原子的最大迁移距离为 $30-40 \mu\text{m}$, 而且每单位体积内的原子数也比真空蒸发膜增加约 20%, 更接近于大块材料的密度。用集团离子束可以形成比真空蒸发更薄, 电阻率更低的金属膜, 还能生成性能良好的单晶膜。

2. 由于集团离子的加热、溅射和注入效应, 对基板表面有自清洁作用, 因而增加了膜和基板间的附着强度, 使其可以在高空真空条件下完成其它技术需要在超高真空条件下才能完成的工作。例如, 在玻璃上沉积 Cu 膜, 当加速电压由零升到 10 kV 时, 附着强度增加 100 倍, 达到 100 kg/cm^2 。

3. 集团离子的荷质比很小, 在成膜过程中可以消除基板上的电荷堆积效应, 也可以减少空间电荷效应的影响, 产生和输运高流强的低

能离子束 ($1 \sim 20 \text{ eV}$)。

4. 由于沉积率很高, 这样可以用不同材料的多束集团离子来制作化合物。也可以在真空室中加入反应气体, 或用反应气体离子束轰击基板, 进行反应集团离子束成膜。

三、应用

1. 半导体单晶膜

利用这种技术可以在较低温度下, 进行同质或异质外延生长单晶膜。外延生长 Si 膜的典型条件为加速电压 6 kV, 离化电流 100 mA, 基板温度 600°C 。在 Si(111) 和 (100) 基板上和白宝石(1102)基板上, 外延生长出高质量的单晶 Si 膜, 膜的质量随加速电压上升而改善。并在 P 型 Si 基板上生长出 n 型 Si 膜, 形成 p-n 结太阳能电池, 和市售太阳能电池相比, 在紫外区有更高的光灵敏度。

用两个集团离子源同时沉积, 并在 GaAs (Cr) 基板上外延生长 GaAs 单晶膜。在基板温度低于 400°C 时, 也观察到膜的性能随加速电压升高而改善。能在一般高真空条件, 在 400°C 以下生长 GaAs 单晶膜, 在 600°C 以下生长 Si 单晶膜, 这种新技术对生产厂家是很有吸引力的。

InSb 单晶膜是一种磁传感器, 在白宝石(0001)基板上生长 InSb 单晶膜。当加速电压为 6 kV, 基板温度为 450°C 时, 成膜质量最好。Ge 单晶膜的生长也获得成功, 并用于制作 MOSFET 器件。此外, 还制成性能良好的 GaP 和 GaN 发光二极管器件^[9-11]。

用这项技术也可制作超晶格材料。在 Si 和 InSb 基板上, 生长 6.5 nm CdTe 和 8 nm PbTe 交替的 60 层膜^[3,4,12]。由光学吸收测量表明, 各层膜间的界面很鲜明, 并且有一些特殊的光学性质, 这种人造超晶格材料有可能用于制造新的光电器件。

2. 金属和氧化物膜

在微电子器件制作过程中, 大量应用金属膜作为电极, 要求有良好的电阻接触特性。在

现有的生产工艺中,常采用蒸发 Au-Sb, Au-Ga 来作中间过渡层,以减少接触电阻。利用集团离子束技术,可以不用中间过渡层而直接形成附着强度好、接触电阻小的金属膜,薄膜厚度为 15nm 时,仍有很高的电导率。国外一些实验室已经在 Si, SiO₂ 和玻璃基板上生成 Au, Ag, Cu, Al 等金属膜^[11]。

Takagi 最近在 Si 基板上外延生成 Al 单晶膜。随着加速电压增加,膜的结晶性能改善,渗入膜中的氧含量也大大减少。360nm 厚的 Al 单晶膜外延在 Si(111) 和 Si(100) 基板上,接触电阻很低,约为 $0.1\Omega \cdot \text{cm}^2$, 并只需要在 200℃ 条件下退火。现在生产中的采用的成膜技术要求在 400℃ 条件下退火,在 Al-Si 界面有合金化现象和退火“小丘”(hillock) 出现,影响了超大规模集成电路的性能。用集团离子束外延生长的 Al 单晶膜,在退火后得到的膜很平滑,没有“小丘”和界面合金化现象,成膜质量明显优于其他技术,有可能用于超大规模集成电路生产中^[9,13,14]。

BeO 是一种具有特殊性质的材料,莫氏硬度为 9,电阻率为 $10^{13}\Omega \cdot \text{cm}$, 有和 Al 近似相等的高热导率,可用作高功率 MOS 器件的绝缘和散热材料。用一般的蒸发技术很难生成 BeO 单晶膜,现在可用反应集团离子束技术来生长。当玻璃基板温度为 400℃ 时,观察到很强的 c 轴优先生长现象。在 Si 和白宝石基板上外延生长时,也观察到这个现象。

ZnO 是一种好的光学波导和表面声波器件材料。在玻璃基板上,当加速电压为 0—500 V 时,得到 c 轴优先生长的 ZnO 单晶膜。当加速电压约为 1000V 时,得到多晶膜。当加速电压大于 2000V 时,得到非晶膜。

用集团离子束技术还生长出 SnO₂ 导电膜, SiO₂ 绝缘膜, PbO 超导膜和 FeO 热电膜^[2,4,15]。

3. 其他薄膜材料

用 Fe 集团离子和中性 Si 集团原子在玻璃基板上生成 n 型 FeSi₂ 热电膜。用 SiO₂ 代替 Si 时,得到 p 型 FeSi₂ 膜。n 型 FeSi₂ 膜的热电系数为 20mV/℃, p 型 FeSi₂ 膜的热电系

数为 10mV/℃, 这与用其他方法制造的 FeSi₂ 膜相比,热电系数提高约 30 倍。用此技术还制造出低阻抗 ZnS:Mn 电致发光电池,性能优于其他方法制造的电池。

在光学和磁学应用方面,目前已生长出 Cu, Cr, Co 高反射膜和耐磨 MgF₂ 膜,还生长出用于太阳能电池的 a-Si:H 膜和用于磁光器件的 MnBi 膜和 Gd-Fe 非晶磁膜。

集团离子束技术也用来控制有机膜的晶体结构,在玻璃基板上生成聚乙烯和蒽 (anthracene) 单晶膜,生成酞菁 (phthalocyanine) 和 Cu 的化合物 CuPc 光电膜^[3,12]。在低的加速电压条件下生成 α-CuPc 膜,在加速电压大于 200V 时,生成 β-CuPc 膜,有可能控制膜的化学反应过程。

集团离子束成膜技术目前正在不断发展,例如日本三菱电机公司提出的专利^[16], 常温下喷出 SiH₄ 离化分解,在基板上生成单晶 Si 膜的方法,就是一项很有特色的技术。

参 考 文 献

- [1] T. Takagi et al., Proc. 2nd Int. Conf. on Ion Source, Ed. by F. Viehöck et al., Vienna, (1972), 790—795.
- [2] 高木俊宜,日经エレクトロニクス, 279 (1981), 188.
- [3] 山田 公,高木俊宜,電気化学,52-7(1984),417.
- [4] P. R. Younger, Solid, State Tech., 27-11 (1984), 143.
- [5] P. R. Younger, J. Vac. Sci. Technol. A, 3-3 (1985), 588.
- [6] 秦复光等,半导体学报,5-2(1984),221.
- [7] T. Takagi et al., J. Vac. Sci. Technol., 12-4 (1975), 1128.
- [8] J. B. Theeten et al., J. Cryst. Growth, 37-3 (1977), 317.
- [9] T. Takagi et al., Nucl. Instr. and Meth., B7/8 (1985), 900.
- [10] T. Takagi et al., Thin Solid films, 39 (1976), 207.
- [11] I. Yamada and T. Takagi, ibid., 80-1 (1981), 105.
- [12] T. Takagi, ibid., 126-1/2 (1985), 149.
- [13] I. Yamada et al., ibid., 124-3/4 (1985), 179.
- [14] I. Yamada et al., J. Appl. Phys., 56-10 (1984), 2746.
- [15] A. J. Muray and J. J. Muray, Vacuum, 35-10/11 (1985), 467.
- [16] 山西健一郎,特开昭 60-138074.