

分子电子学与离化团束 (ICB) 薄膜新技术

汤海鹏 冯嘉尤 李恒德

(清华大学工程物理系)

摘 要

本文介绍了新的交叉学科——分子电子学的研究范围、目标和进展,介绍了有机材料传统的形膜技术(LB膜技术)及其新进展,重点介绍了新近发展起来的ICB薄膜淀积技术的基本原理和特点,总结了用ICB淀积技术制备有机薄膜取得的成效,展望了ICB淀积技术在有机分子材料及电子学领域中的发展方向和应用前景。

一、分子电子学研究的崛起

有机分子材料工程及其基础理论的迅速发展,开辟了一个新领域——分子电子学。它的基本设想是:将光电元件缩小至分子的大小,在分子水平上进行光信号及电信号的处理。它的研究范围包括分子功能材料的设计合成,新型光电器件的制备,生物系统功能的模拟及所涉及的物理学、化学、电子及生物学机理的研究。人们所设想的超级光学计算机及生物分子计算机的前景,都与该领域的持续发展和可能的突破密切相关。

一个分子电子学系统,是在极小的分子尺度上组成的,具有各种光电功能的整体。无机半导体的光刻技术目前可达到的最小尺寸约是30nm,因受工艺和物理效应的限制,不可能再大幅度缩小了。所设想的分子电子学系统的元件是设置在2—20nm大小的有机分子上,其精度是远非半导体光刻技术所能达到的。在生命现象中,有机分子在复杂的生物及智能体系中完成某些特定的功能,有的功能就是一些光电行为。分子电子学系统的设计,有可能就要利用或模仿生命体系中有机分子的特性。

多数有机材料的载流子迁移率很低,因而在宏观器件方面缺乏竞争力,但是如果制备出

了分子尺寸的器件,则情况完全不同了。在有机分子上,载流子传送时间远远小于普通电路的电容延迟时间及开关速度极限。同时,有机分子中的电荷传输具有极强的各向异性特性,垂直于择优输运方向的隧道贯穿距离小于2nm^[1],是普通电子材料所不能达到的。因此,有机分子系统可以达到比无机半导体集成电路高得多的元件密度和快得多的信号传送及处理速度。

分子的光电性能也是分子电子学重要的研究内容。许多有机分子材料具有很强的非线性介电效应,即折射率随电场强度及光强度的变化而发生变化。利用这种非线性的光学效应,可以进行光的分离与合成,实现光束的开关、混合及放大。分子材料光电性能的开发,对实现光通信和光计算机有着越来越重要的意义。因为,分子材料的光电功能直接来源于组成分子,因此可以从分子尺度进行功能元件的设计和集成,最终可能制成人们向往的超级生物分子计算机。

关于在分子结构上用何种物理效应进行信号处理,仍然只有一些概念和假说^[2]。而各种分子结构的制备方法以及电源、信号的输入、输出方法,虽然也存在着极大的困难,却已取得了初步的进展。例如,Ratner提出的分子整流器和Wilson研究的三维记忆元件等,都是有成

效的尝试。在这些分子器件中,宏观电信号可用金属电极薄膜夹层的方式输入和输出,其它信号用光的形式输入和输出。

在实现分子水平的光电子系统之前,第一步的工作仍然是进一步研究较为宏观的有机分子材料的结构和性能。从广泛的意义上可以认为,分子电子学包括用有机分子材料进行信息处理的一切应用,而不管其功能是在分子的局部、单个分子还是在宏观整体材料上实现的。从这个意义上讲,分子电子学已经取得可喜的进展,研制出了多种有机分子功能材料和功能器件^[3,4],例如,有机液晶显示,导电聚合物,分子传感器,有机光学数据存贮器,有机非线性光学材料及器件,光学双稳态,有机光波导,有机发光二极管及太阳能电池,化合物半导体的 MIS-FET 器件及超声换能器的有机绝缘介质层等。

二、有机分子材料传统的形膜技术

有机材料中电子和能量的传送都与其分子结构和晶体结构密切相关。要实现分子电子学关于分子水平集成光电系统的设想,能精确控制分子结构、晶体结构及形貌厚度的形膜技术就十分关键。有机材料传统的形膜技术是所谓的 LB 膜技术。1933 年, I. Langmuir 和 K. Blodgett^[4] 在美国通用电气公司的实验室中发现,可以利用浮在溶液表面的有机单分子膜在固体基片上建立分子膜层。固体基片可以从液体中将液体表层的单分子层提取并淀积在基片表面。重复该过程,则可在基片上形成复层膜。奇怪的是,人们对这种三十年代就发展起来的技术只产生了有限的兴趣,主要是一些化学家用 LB 技术于研究水表面的等温特性等工作。直到六十年代后,随着对有机材料及有机薄膜功能的新认识,对 LB 膜技术的研究兴趣才重新复苏^[5]。近年来,有关的研究和学术活动迅速增多:1980 年《固体薄膜》(即《Thin Solid Films》)杂志为纪念 K. Blodgett 出了特期,而后接连举行了两次 LB 膜的国际会议。第一次国际会议于 1982 年在英国举行^[6],第二次是 1985 年

在美国纽约举行^[7]。

LB 膜技术研究的迅速发展,是与 LB 膜独特的性能和诱人的应用前景有关的。LB 膜密度大,有序度及取向度高,结晶特性好且易于控制,而且膜厚可以精确测量和控制^[8]。若通过交联或聚合等处理,则还可提高其力学、化学及热学的整体性能。更重要的一点是, LB 膜技术可用于分子工程,即根据特定的性能要求,在分子链中间或两端设置特定的功能元,或者对分子的结构及取向进行相应的控制。LB 膜在微电子学、光学及膜生物学等方面的应用前景,引起了物理学家、化学家、生物学家和电子工程师们的广泛兴趣,用 LB 膜技术,已获得了单分子层厚的有机导电薄膜。LB 膜成功地用在各种场效应器件的 MIS 结构中,尤其适于在化合物半导体器件中充当绝缘介质膜。此外, LB 膜在集成光学、热电器件、化学传感器件和高分辨光刻胶等方面有着应用的潜力。

LB 膜结构性能的分析研究涉及到理论计算以及光谱、拉曼振动谱、电子衍射、X 光衍射及红外谱等多种实验分析^[9],它是有机分子材料主要的薄膜形成技术,也是促使分子电子学研究取得新突破,实现超级分子电子系统的重要手段之一。

三、ICB 薄膜新技术

制备有机薄膜的方法,除 LB 膜的方法外,还有近来日益受到人们关注的物理气相沉积法。常见的有辉光放电和等离子体聚合法,它们可得到缺陷少且附着力强的有机薄膜,但其结构是无定形的或有严重畸变。ICB 薄膜技术是较新发展起来的薄膜淀积及外延的技术。它能满足分子电子器件对有机薄膜的基本要求:膜厚及形貌的均匀可控性,小的缺陷及光散射中心密度,分子取向及晶体结构的可控性。

ICB 淀积薄膜的方法是日本的 T. Takagi 等^[10]于 1972 年提出的,它是非平衡态蒸发和离子束方法结合而形成的新的薄膜技术。图 1 是一种典型的 ICB 装置的原理示意图。源材料放

在喷嘴口径为 $\phi 0.1 \sim 2\text{mm}$ 的准密闭坩埚内, 加热坩埚使其蒸发, 在坩埚内形成 $10^{-2} \sim 10^{-4}\text{Torr}$ 的蒸气, 蒸气通过喷嘴向 $10^{-5} \sim 10^{-7}\text{Torr}$ 的高真空室喷出。这是一个绝热膨胀的过程, 喷射粒子将通过范德瓦耳斯力作用, 冷凝聚集成由 $10^2 \sim 10^4$ 个原子或分子组成的集团^[4]。形成的团束在离子器中被电子轰击而部分离子化, V_i 是离子化电压, 用以提高轰击电子的能量。离子团束被加在衬底上的负高压 V_s 加速而随同其它中性团沉积到衬底上。

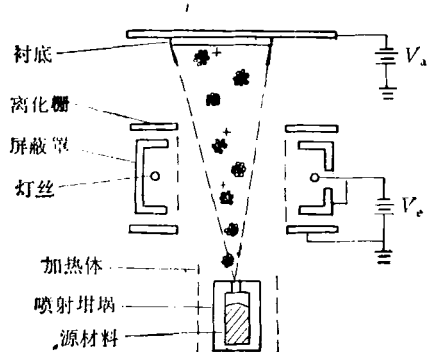


图1 ICB装置的原理示意图

由于离子团束中离子化的是集团, 而不是每个原子或分子都带电, 同时集团的能量随着集团在衬底的崩裂被有效地转化成原子的表面迁移能, 所以 ICB 淀积技术具有以下两个最主要的特点: 淀积束荷质比小和原子表面迁移率大。荷质比小是抑制荷电效应, 提高淀积速率的保证。大的迁移率是克服势垒形成完善晶体结构最重要的条件。这种特点使 ICB 淀积方法具有淀积速率高、薄膜质量好、外延条件低、晶体结构完善、取向度高且易于控制等一系列优点。加上 ICB 技术的工艺简单实用, 因此它在金属、半导体、介质以及有机材料的薄膜制备上有着广泛的应用前景^[12]。日本和美国是开展这项研究的主要国家, 目前日、美两国正在就 ICB 技术的实用化开展积极的合作。我国 ICB 技术的研究开始于近几年, 在工艺和机制研究上已取得初步的进展。

ICB 淀积技术也是制备有机薄膜的一种有效方法, 它可以控制薄膜中分子的取向和结晶状况, 从而达到对其光电性能的控制, 迄今利用

ICB 淀积技术已经成功地制取了葱、聚乙烯^[13]及 MNA^[14]等薄膜。用 ICB 淀积的葱膜致密均匀, 呈现与衬底平行的 (001) 面择优结晶取向, 晶粒大小可由加速电压控制, 最佳条件下得到的葱膜有优良的电致和光致发光特性。在最佳条件下, 用 ICB 方法制得的聚乙烯薄膜, 其分子结构为分支少的直链结构, 具有 (001) 择优取向, 晶格常数与单晶聚乙烯非常接近, 是优良的有机介质薄膜。用 ICB 淀积方法制得的 MNA 薄膜具有极平的膜表面。MNA 是典型的非线性光学有机材料, 具有比铌酸锂都大 2000 倍的二次谐波率。为了制成器件, 就需把它制成光学质量的薄膜, 用 ICB 工艺可控制 MNA 膜的结晶度和结晶取向, 从而对其光学性能进行控制。可见, 用 ICB 淀积有机薄膜, 有多个工艺参数可调, 以改进薄膜的结晶特性、光电特性和机械特性等, 是制造分子电子器件的有效手段之一。

此外, 利用 ICB 控制性好的特点, 可以研究有机薄膜的分子结构、晶体结构的形成规律和机制, 研究光电性能与其结构的联系机制; 用 ICB 方法制成各种多层膜甚至超晶格的结构, 研究有机物与金属、半导体及无机介质之间的界面特性及机理; 用多源 ICB 方法进行有机分子的共聚研究; 用多源 ICB 或 RICB (反应 ICB) 技术进行有机薄膜掺杂的试验和导电机理的研究。我们期待这些研究会有助于分子电子学领域真正的突破, 那时复杂而奥秘的分子世界, 将在人们的控制下, 发挥其惊人的作用。

- [1] K. Lochner, and B. Reimer, *Chem. Phys. Lett.*, **41** (1976), 388.
- [2] F. Carter, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**(1983), 959.
- [3] R. Potember et al., *J. Mol. Electron.*, **4**(1988), 5.
- [4] P. Meijer, and A. Roggen, *J. Mol. Electron.*, **4**(1988), 119.
- [5] H. Kuhn, *J. Photochemistry*, **10**(1979), 111.
- [6] *Thin Solid Films*, **99**(1983).
- [7] *Thin Solid Films*, **132—134** (1985).
- [8] Shen Y. Luk et al., *Thin Solid Films*, **157**(1988), 69.
- [9] J. Swalen, *J. Mol. Electron.*, **2**(1986), 155.
- [10] T. Takagi et al., Proc. 2nd Int. Conf. on Ion Sources, Osterreichische Studiengesellschaft für Atomenergie, Vienna, (1972), 790.
- [11] T. Takagi et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**(1975), 1128.

(下转第 109 页)