

激光 CVD 制备 SnO_2 薄膜的 结构及其反应机理研究

戴国瑞 姜喜兰 南 金 张玉书

(吉林大学电子工程系 长春 130023)

摘要 采用 SnCl_4 和 O_2 为反应源, A rF 准分子激光 CVD 生长 SnO_2 薄膜, 利用 XRD、UV T、XPS 研究了薄膜的组成和结构, 实验表明 SnO_2 薄膜属于四方晶系、金红石结构, 薄膜的紫外可见光透射率大于 90%, 吸收边波长为 355nm, 禁带宽度为 3.49eV。最后, 对 SnO_2 薄膜的反应机理进行了讨论。

PACC: 7360F, 8230, 6855

1 引言

随着高科技的发展, 激光 CVD 技术更加引起人们的注意, 它具有易控制、高分辨率、选择性强、淀积速率快、温度低等优点, 特别是在单原子层外延 (Atomic Layer Epitaxy) 晶体生长、集成电路中的立体结构与布线、选择面积生长等领域具有很大的潜力和应用前景^[1-5]。 SnO_2 是宽禁带半导体材料, 具有高的可见光透射率、良好的导电性、化学吸附性和热稳定性等优点, 被广泛地应用于太阳能电池^[6]、电光显示器件^[7]、微电子学和光电子学等领域中。

本文从实际应用出发, 研制 SnO_2 薄膜气体传感器和在液晶显示器件上制做 SnO_2 透明电极, 采用激光 CVD 制备 SnO_2 薄膜, 研究了该薄膜形成的化学反应机理及其结构。

2 实验

本实验采用准分子激光 CVD 淀积 SnO_2 薄膜^[8]。将化学清洗处理的硅衬底烘干后放入样品托上, 反应室抽真空至 1.0~0.1Pa, 通入 O_2 和 SnCl_4 反应气体, SnCl_4 的流量通过该源的温度来控制, 衬底 Si 为室温, SnCl_4 和 O_2 的蒸气压分别为 80.0Pa 和 530.0Pa, 激光器是加拿大 LUMONICS 公司 700 系列产品, A rF 的准分子激光波长为 193nm, 能量密度稳定在 $45\text{mJ}/\text{cm}^2$, 脉冲宽度为 10ns, 重复频率为 10Hz, 激光通过反射镜和透镜聚焦照射在

衬底的表面上, 激励反应气体 O_2 和 $SnCl_4$ 分子, 则反应生成 SnO_2 薄膜

3 实验结果与讨论

3.1 薄膜的表征

SnO_2 薄膜淀积在单晶硅衬底上, 在空气中退火 4 小时, 用 X 光射线衍射仪 (Japan Rigaku D/MAX-RA) 对样品组成进行了分析, 其结果如图 1 所示. 由图观察到了 (100)、(101)、(200)、(220)、(211) 和 (311) 晶面的衍射峰, 属于四方晶系、金红石结构. 采用紫外

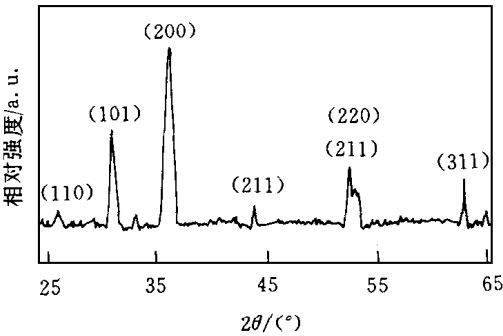


图 1 SnO_2 薄膜 XRD 谱图
在 400 °C 空气中退火 4 小时

(UV-3100) 可见光谱仪对不同厚度 ($d = 80, 95, 120\text{nm}$) 薄膜进行了测试, 其结果为在波长 550nm 处薄膜可见光透射率达 90% 以上, 随着薄膜厚度增加表明, 吸收边附近的透射率有所下降. 这一实验值比 Rao 的报道^[9]的结果要好一些. 对所有样品来说, 本征吸收波长的平均值为 355nm, 由关系式 $E_g = 1.24/\lambda$, 可得光学禁带宽度为 3.49eV, 这一数值接近 Samson 报道的纯 SnO_2 晶体的 3.54eV 的实验结果^[10].

最后, 我们采用 X 光电子能谱 (XPS) (ESCA LAB MARK-II) 对样品进行测试, 图 2(a)、(b) 为样品在 400 °C 退火前后的 XPS 宽扫描谱图, 在薄膜中观察到了氯 (2p)、碳 (1s)、氧 (1s) 和锡 (3d) 的谱峰 (见图 2(a)), 但是, 在退火后的薄膜中未发现氯 (2p) 的谱峰 (见图 2(b)), 这一元素组成分析表明, 在激光 CVD 淀积 SnO_2 薄膜中存在少量的 $SnOCl_2$ 化合物, 对其反应机理的讨论是很有价值的.

最后, 我们采用 X 光电子能谱 (XPS) (ESCA LAB MARK-II) 对样品进行测试, 图 2(a)、(b) 为样品在 400 °C 退火前后的 XPS 宽扫描谱图, 在薄膜中观察到了氯 (2p)、碳 (1s)、氧 (1s) 和锡 (3d) 的谱峰 (见图 2(a)), 但是, 在退火后的薄膜中未发现氯 (2p) 的谱峰 (见图 2(b)), 这一元素组成分析表明, 在激光 CVD 淀积 SnO_2 薄膜中存在少量的 $SnOCl_2$ 化合物, 对其反应机理的讨论是很有价值的.

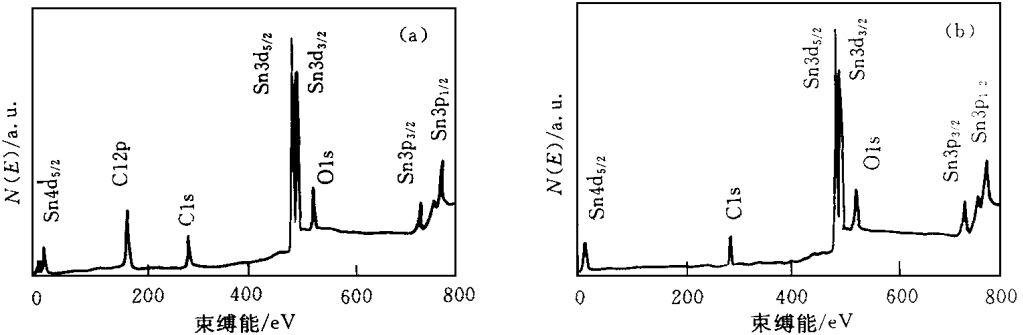
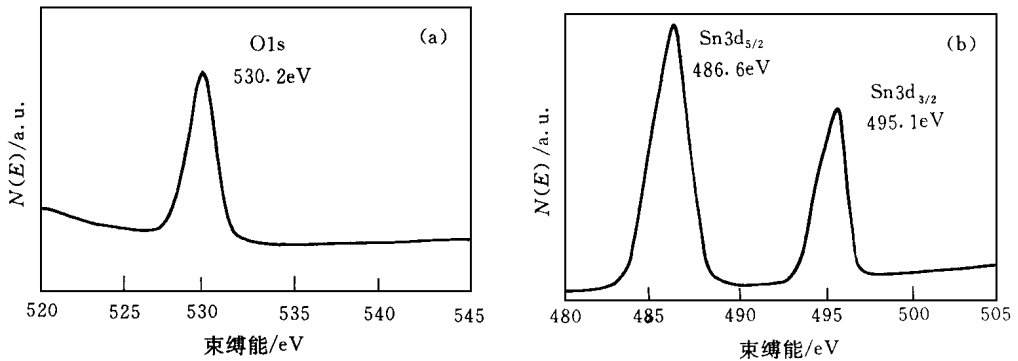


图 2 SnO_2 薄膜的 XPS 宽扫描谱图
(a) 室温下生长薄膜, (b) 400 °C 退火

图 3(a)、(b) 为薄膜的 XPS 扫描谱图, 观察到了 SnO_2 中 O (1s) 的光电子峰在 530.2eV, 氧化态为 2 价, SnO_2 中 Sn ($3d_{3/2}, 3d_{5/2}$) 的光电子峰在 495.1eV 和 486.6eV, Sn ($3d_{3/2}$) 和 Sn ($3d_{5/2}$) 二峰间距约为 8.5eV, 这一值很接近 SnO_2 中 Sn 的峰宽值, 则 Sn 的氧化态为四价.

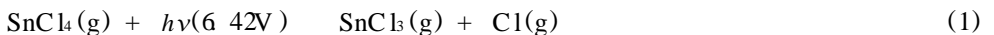
图 3 SnO₂ 薄膜的 XPS 谱图

(a) O 1s, (b) Sn 3d

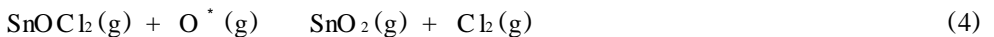
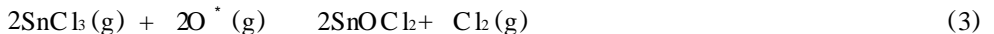
3.2 反应机理的推测

采用 SnCl₄ 和 O₂ 为反应气体, 利用 ArF 准分子激光淀积 SnO₂ 薄膜, 应该以气相光分解反应为主, 即吸附层反应气相分子在激光光束能的激励下进行光分解, 按 Kunz 报道^[8] 推测 SnO₂ 薄膜的淀积过程

由 SnCl₄ 的紫外可见光吸收光谱^[11]可知, 在 ArF 准分子激光的 193nm 处有强烈的吸收, 则 SnCl₄ 吸收光能分解反应为:



SnCl₃ 基团继续光化学分解反应, 进一步剥离 Cl 原子, 同时, O₂ 分子也能吸收激光能量进行光分解反应, 产生亚稳态的 O^{*}, SnCl₃ 和 O^{*} 发生反应, 其反应历程如下:



在这种情况下, 生成 SnO₂ 的光化学反应要经历 SnOCl₂ 中间产物的过程, 已为我们做的 XPS 分析实验结果所证实

4 结论

1. 采用 SnCl₄ 和 O₂ 作为反应源, 在室温条件下, 利用 ArF (193nm) 准分子激光实现了 SnO₂ 薄膜的淀积, 薄膜生长速率随着激光能量密度增加而增大, 在高能量密度下 (> 50mJ/cm²), 激光对薄膜有分解、剥离作用, 选用适当的掩膜技术可以实现薄膜选择生长

2. 对薄膜进行了 XRD、UV-T、XPS 测试表明, 薄膜的组成为 SnO₂, 属于四方晶系、金红石结构, 紫外可见光的透射率大于 90%, 禁带宽度为 3.49eV.

3. 讨论了 ArF 准分子激光 CVD 淀积 SnO₂ 薄膜的反应机理, 实验证明了 SnCl₄ 和 O₂ 的激光化学分解反应, 经历了 SnOCl₂ 中间化合物生成的历程

参 考 文 献

- [1] P. Balk *et al* , J. Vac Sci Technol , 1987, **B5**(5): 1453~ 1459
- [2] R. Solanki, P. K. Boyer and G. J. Collins, Appl Phys Lett , 1982, **41**(11): 1048~ 1050
- [3] S. M. Bedair, B. T. McDermott, Y. Ide *et al* , J. Crystal Growth, 1988, **93**: 182~ 189
- [4] Junichi Murota, Masao Sakuraba and Shoichi Ono, Appl Phys Lett , 1993, **62**(19): 2353~ 2355
- [5] Takeshi Tanaka, Koji Deguchi, Seiichi Miyazaki *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1988, **27**(11): L2149~ L2151.
- [6] G. N. Advani and A. G. Jordan, J. Electron Mater , 1980, **9**(1): 29~ 49.
- [7] D. B. Fraser, Thin Solid Films , 1972, **13**: 407~ 412
- [8] 姜喜兰, 戴国瑞, 等, 吉林大学自然科学学报, 1994, 7月特刊: 238~ 241.
- [9] L. Kameswara Rao and V. Vinni, Appl Phys Lett , 1985, **63**(5): 608~ 610
- [10] S. Samson and C. G. Fonstad, J. Appl Phys , 1973, **44**: 4618
- [11] A. A. Iverson and B. R. Russell, Spectrochim. Acta A, Mol Spectrosc , 1973, **29A**: 715~ 723

Study of Structure and Reaction Mechanism of SnO₂ Thin Films Prepared by Excimer Laser-Assisted CVD

Dai Guorui, Jiang Xilan, Nan Jin, Zhang Yushu

(*Department of Electronic Engineering, Jilin University, Changchun 130023*)

Received 19 July 1997, revised manuscript received 25 September 1997

Abstract A rf excimer laser assisted chemical vapour deposition tin oxide thin films were obtained by using SnCl₄ and O₂ as the precursors. The composition and structure of the thin films were investigated by means of XRD, UV-T and XPS. It is shown that the SnO₂ thin films belong to a tetragonal rutile structure. The ultraviolet visible transmittance of the SnO₂ thin films is above 90%. The absorption edge is 355nm and the energy gap is 3.49eV. Reaction mechanism of the SnO₂ thin film is discussed.

PACC: 7360F, 8230, 6855