

MOCVD 源物质 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性研究*

孙一军 夏冠群

(中国科学院上海冶金研究所 半导体材料与器件研究室 上海 200050)

张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料研究室 西安 710049)

摘要 本文讨论了MOCVD 源物质 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性 首次实验发现了 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性问题 研究表明, 热学性质的变化是 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性发生变化的根本原因

PACC: 8115H, 8170

1 引言

MOCVD 技术自 1968 年被首次用于化合物半导体薄层单晶的制备以来, 现已广泛用于半导体薄膜、铁电薄膜和超导薄膜等的制备。由于MOCVD 方法是利用各种气体反应来制备薄膜, 所以可以容易地控制薄膜的组成, 薄膜的厚度也可以通过控制载气流量等加以严格控制, 这为制备具有新奇功能的新材料创造了条件^[1]。MOCVD 方法已经成为材料制备的重要方法之一^[2]。

但是, MOCVD 技术本身也遇到一些挑战。源物质的重复性是其中重要问题之一。多数关于MOCVD 的报告侧重于MOCVD 工艺、材料结构和性能三者之间的关系研究, 很少研究其本身存在的问题。本文首次通过实验确认 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性, 发现其重复性比较差, 然后通过差热分析, 对其原因进行了讨论。

2 实验

TiO_2 薄膜的制备在自制的MOCVD 系统上进行, 该系统既能手动控制, 又能采用计算

* 中国科学院基金及博士基金资助

孙一军 1968 年出生, 目前在中国科学院上海冶金所进行博士后研究, 主要从事纳米材料的制备、结构和性能关系研究以及MOCVD 技术的应用等

1997-12-16 收到, 1998-03-15 定稿

机进行自动控制^[3]。载气为 N_2 , 为防止 $Ti(OC_4H_9)_4$ 在运输过程中沉积到管壁上, 对管道进行加热, 加热温度为 $125^\circ C$ 。源瓶的温度为 $100^\circ C$, 鼓泡器方式工作。实验过程中首先使气体进入旁路, 调整载气和氧气的流量到指定值后, 再将气体切换到反应室沉积薄膜, 沉积到指定时间后结束 MOCVD 工艺, 收集薄膜样品。薄膜腐蚀后采用光学干涉显微镜测量其厚度并计算沉积速率。DTA (差热分析) 在 TA 仪器公司 2000 型热分析仪上进行。

3 结果与讨论

实验发现, 随着 $Ti(OC_4H_9)_4$ 使用次数的增加, TiO_2 薄膜的沉积速率发生变化。图 1 是沉积温度分别为 $500^\circ C$ 和 $600^\circ C$ 时, 薄膜的沉积速率随 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的使用次数的变化情况 (其它条件相同)。从这个图可以明显看出, 随着 $Ti(OC_4H_9)_4$ 使用次数的增加, 薄膜的沉积速率逐渐降低, 第二次使用与第一次使用时的沉积速率明显不一致, 实验结果不具有重复性。

实验结果的重复性取决于两个方面, 即由 MOCVD 系统的重复性和 MOCVD 源物质的重复性共同决定。MOCVD 系统的重复性是指系统的压力的重复性、反应室的温度的重复性以及载气流量的重复性等系统因素综合作用的结果。MOCVD 源物质的重复性是源物质在一定温度下蒸气压的重复性、在一定的载气流量下被载入反应室的量的重复性以及源物质参加化学反应的能力的重复性等源物质因素综合作用的结果。

为进一步确定 TiO_2 薄膜的沉积速率随 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的使用次数的增加而逐渐降低到底是由于 MOCVD 系统的重复性所致, 还是由于 MOCVD 源物质即 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性所造成, 本文又做了如下实验: 即每次均更换源物质, 然后测量薄膜的沉积速率的变化情况, 实验结果如图 2 所示。可以看出, 如果每次更换源物质, 薄膜的沉积速率具有一定的重复性。这个实验说明, 不仅 MOCVD 系统本身具有一定的重复性, 而且也进一步说明了 TiO_2 薄膜的沉积速率随 $Ti(OC_4H_9)_4$ 使用次数的增加而逐渐降低是由于 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性较差的缘故。另外, 从 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的表观颜色来看, 其颜色也发生了变化, 由最初的淡黄色逐渐过渡到最后的深红色 (使用 5 次后), 也说明 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的性质确实发生了变化, 这又从另一个方面说明了 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性较差。

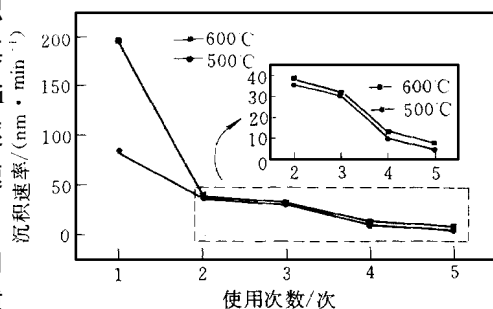


图 1 薄膜的沉积速率随 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的使用次数的变化

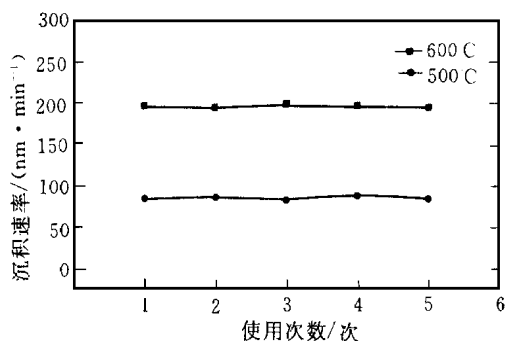


图 2 每次更换源物质时, 薄膜的沉积速率随 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的使用次数的变化

$Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性较差, 可能原因有三个: 在相同的加热条件下, $Ti(OC_4H_9)_4$ 的蒸气压发生变化, 随着 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的使用次数的增加, 蒸气压逐渐降低; 随着使用次数的增加, 在载气流量稳定的情况下, 单位时间内被载入反应室的 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的量逐渐减

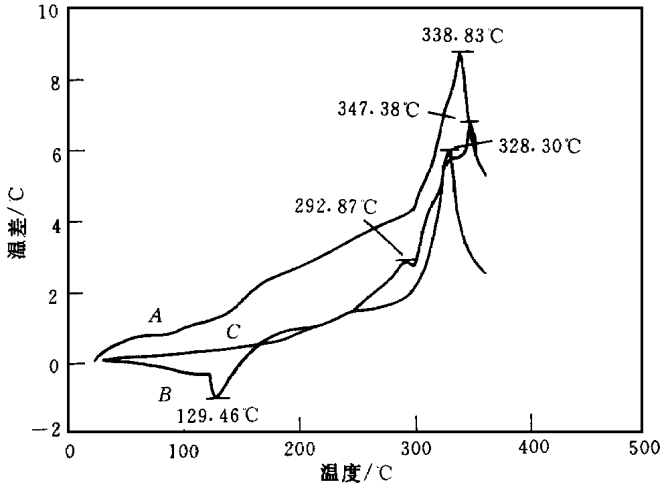


图 3 随着使用次数的增加, $Ti(OC_4H_9)_4$ 的 DTA 曲线
A: 0 次; B: 1 次; C: 2 次

少, 从而使得薄膜的沉积速率降低; 随着使用次数的增加, $Ti(OC_4H_9)_4$ 参与化学反应的能力逐渐降低 至于到底是哪个因素起主要作用, 还有待于进一步研究 但作者认为, 最根本的原因还在于 $Ti(OC_4H_9)_4$ 受热后热学性质发生变化 因为使用次数不同, 说明加热次数不同, 而加热次数不同使得 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的热学性质发生变化, 从而引起以上三方面中的某一方面或几方面发生作用, 使得薄膜的沉积速率降低 这也可以从不同使用次数时 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的 DTA 曲线得到证实(见图 3 和图 4). 从图 3

和图 4 可以看出, 随着 $Ti(OC_4H_9)_4$ 使用次数的增加, 其 DTA 曲线发生了变化, 未使用时(即 0 次时), 在 0~350 只有一个放热峰, 使用 1 次后, 在 129.46 处出现一个吸热峰 使用 2 次后, 与未使用时相比, 除在 292.87 处多出一个放热峰以外, 在 328.30 处又隐约出现一个小的放热峰 使用 3 次、4 次和 5 次后, DTA 曲线与使用 2 次以后的 DTA 曲线相类似 这不仅说明使用 1 次后 $Ti(OC_4H_9)_4$ 处于“过渡期”(这与图 1 的实验结果相吻合), 而且也说明, 随着 $Ti(OC_4H_9)_4$ 使用次数的增加, 其热学性质确实发生了变化

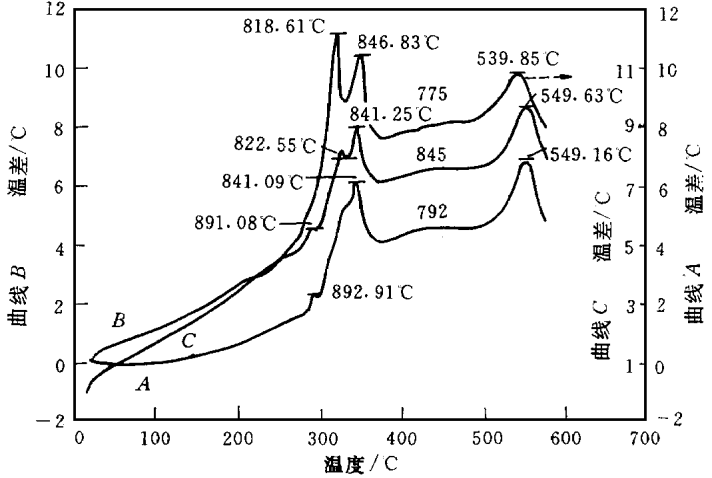


图 4 随着使用次数的增加, $Ti(OC_4H_9)_4$ 的 DTA 曲线
A: 3 次; B: 4 次; C: 5 次

4 结论

本文实验发现了 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性问题, 通过每次更换源物质进行重复性实验, 排除了 MOCVD 系统本身存在重复性问题的可能性, 从而确认 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性较差 结合 MOCVD 工艺对其原因进行了讨论, 通过差热分析, 认为 $Ti(OC_4H_9)_4$ 的重复性较差的根本原因在于受热后其热学性质发生变化

参 考 文 献

- [1] H. L. M. Chang, H. You, J. Guo, Appl Surf Sci , 1991, **48/49**: 12
[2] L. A. Wills, B. W. Wessels, D. S Richeson, Appl Phys Lett , 1992, **60**: 41.
[3] 孙一军, 张志峰, 张良莹, 等, 仪器仪表学报, 1998, **19**: 45

On Repetitiveness of MOCVD Source $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$

Sun Yijun, Xia Guanqun

(*Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050*)

Zhang Liangying, Yao Xi

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

Received 16 December 1997, revised manuscript received 15 March 1998

Abstract In this paper, the repetitiveness of MOCVD source is discussed, and the repetitiveness question of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ is discovered experimentally for the first time. Research results show that change of the repetitiveness of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ is due to the change of its thermal property.

PACC: 8115H, 8170