

TiO₂ 薄膜的制备及结构研究

孟宪权 王 君 何 磊 范湘军

(武汉大学物理系加速器实验室 武汉 430072)

摘要 本文探讨了用平面磁控溅射法制备 TiO₂ 薄膜,研究了 TiO₂ 薄膜结构随溅射条件(衬底温度、氧分压、工作气压)的变化,用 X 射线衍射(XRD)测薄膜结构,用 X 射线光电子能谱(XPS)测薄膜钛氧成分比,得到了制备金红石相和锐钛矿相 TiO₂ 薄膜的最佳工艺参数

PACC: 6855, 7360

1 引言

TiO₂ 有三种相:金红石(Rutile)、锐钛矿(Anatase)和板钛矿(Brookite)。金红石相在高温稳定,而锐钛矿相易在低温下生长^[1,2]。TiO₂粉末可作白色涂料,也可用于制作电阻器^[3]。TiO₂薄膜在可见光区透射率高,折射率大,金红石的折射率约为 2.7,锐钛矿的折射率约为 2.5,并且它们的折射率可随制备工艺变化,是非常重要的光学膜^[4-6]。大气环境中的太阳能电池表面的减反射膜层可由 TiO₂薄膜加上一层降低其折射率的缓冲表层组成,这种结构使硅电池光吸收效率与不覆盖减反射膜层相比提高 49% 左右^[7,8]。

TiO₂薄膜的绝缘性能好(电阻率为 10⁹~10¹¹Ω·cm),可作为大规模集成电路的保护层。TiO₂的介电常数ε很高(在纯金属氧化物中最高,最高可达 178)。可作为半导体器件中的栅介质^[1,4](Gate dielectric)。TiO₂薄膜作为电容器的绝缘介质层,可减小电容器的体积,使大规模集成电路的集成度大幅度增加。在高频绝缘栅型场效应管(MIS-FETs)中,超薄的绝缘栅如由 TiO₂薄膜制成,则绝缘层厚度相对增加,可以克服超薄绝缘栅层中常常产生的微小空洞,表面的不规则性等。最近几年,TiO₂又在光电分解水的太阳能转化系统中的光阳极材料和电子显象设备上有广泛应用^[9,10]。

TiO₂薄膜含有 Ti³⁺时,3d 电子导电,是 n 型半导体。这是一种非常重要的气敏材料^[11],用它制备的传感器可用于汽车尾气及大气中氧含量的检测,氢气的泄露检测等,使用寿命长,不易中毒。TiO₂薄膜结构是影响传感器质量的重要因素。

本文用磁控溅射法制备 TiO₂薄膜,用 XRD 测试不同工艺条件下的薄膜结构,制备出了结晶良好的 TiO₂薄膜,得到了制备金红石、锐钛矿相的最佳工艺条件。

孟宪权 男,1964 年出生,讲师,现从事薄膜制备及离子注入研究
范湘军 男,1938 年出生,教授,博士生导师,现从事超硬材料涂层研究
1998-03-05 收到,1998-08-10 定稿

2 实验过程

平面磁控溅射就是在阴极溅射靶内,增加一圆柱形(中间)和圆环形(外面)磁极(装置见图 1),两磁极间产生一圆环形磁场

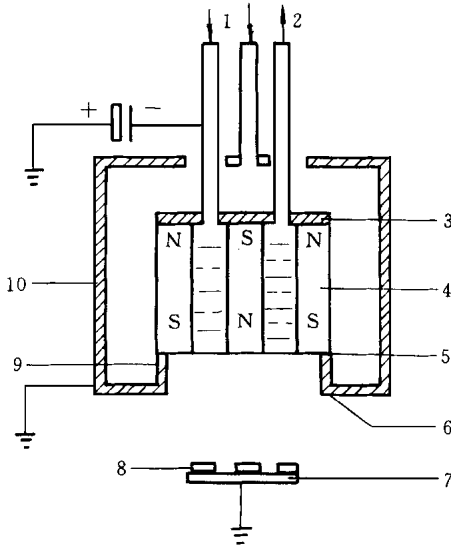


图 1 平面磁控溅射仪

- 1: 进气管; 2: 水冷系统; 3: 衔铁; 4: 磁极;
5: 靶材; 6: 阳极; 7: 基片支架; 8: 基片;
9: 绝缘环; 10: 磁屏蔽罩

电子在磁场中绕磁力线作螺旋运动,增加了与气体原子碰撞的几率。电子的大量碰撞使工作气体电离,离子在直流电压作用下,轰击阴极靶发生溅射。因此,磁控溅射与一般溅射相比,具有高速、低温、低损伤等优点。

实验中阴极靶为纯 Ti(99.5%),工作气体为 Ar, O₂ 混合气体,衬底为单晶 Si(100)。Si 片的清洗过程如下: (1) HF 漂洗; (2) 用 NH₄OH, H₂O₂ 及去离子水混合煮沸清洗; (3) 用 HCl, H₂O₂ 及去离子水混合煮沸清洗; (4) 去离子水煮沸清洗。

真空室内抽到高真空 (1.0×10^{-2} Pa) 后,加热衬底到一定温度 (200~ 600 °C),通入氩氧混合气体 (摩尔比分别为 3 : 1, 5 : 1, 10 : 1, 15 : 1, 20 : 1),工作压强为 1.0~ 8.0 Pa,溅射电流为 80 mA,溅射 1~ 2 小时,停止溅射后退火,均匀降低样品温度 (20~ 30 °C/min)。

对不同实验条件下的 TiO₂ 薄膜,用 Dmax-rA 型转靶测量结构,用 X 射线光电子能谱测量钛氧成

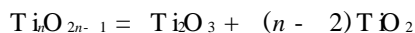
分比

3 结果与讨论

3.1 TiO₂ 薄膜的成分随衬底与靶之间距离的变化

实验共采用三种不同的靶与衬底间距离,分别记为远、中、近(约为 6 cm, 4.5 cm, 3 cm)。当距离远时, XPS 分析表明这种条件下生长的薄膜大都是 TiO_{2n-1} (n = 5 或 6) 系列。当衬底与靶距离为中或近时,形成的是 TiO₂ 膜。但距离为中时薄膜为锐钛矿相,距离近时则为金红石相, XRD 如图 2 所示。

当衬底与靶距离远时,溅射出来的钛原子或原子团受到真空室内气体分子的散射次数多,到达衬底时能量小。沉积在衬底上能量较小的钛原子易受衬底晶体表面势的束缚,此时薄膜受到衬底影响较大,化学活性较差。这类薄膜中钛离子除了 Ti⁴⁺ 外,还有一部分 Ti³⁺, 其成分可表示为:



这类薄膜是极好的氧敏材料, Ti 的外层电子为 3d²4s², 失去三个电子的 Ti³⁺ 还有一个 3d 电子,游离于晶格中导电,故薄膜为 n 型半导体,在氧环境中 Ti³⁺ 氧化为 Ti⁴⁺, 导电电子减少,薄膜电阻率增大。在恒流源下,伏特表度数变大。这类膜可用于检测环境中的氧含

量^[12].

当衬底与靶距离为中或近时, 形成的是 TiO_2 膜. 溅射出来的钛原子或原子团受到真空室内气体分子的散射次数少, 到达衬底时能量大, 沉积在衬底上能量较大的钛原子受衬底晶体表面势的束缚小, 化学活性强. 这类薄膜中钛离子与氧充分反应全部为 Ti^{4+} . 纯净的 TiO_2 不导电, 这类薄膜用于保护层和绝缘层. XRD 结果表明距离为中时主要为锐钛矿相, 距离近时则为金红石相. 这是因为距离近时沉积在衬底上的钛原子能量大, 而金红石是高温稳定的, 能量高时易于形成, 锐钛矿则在能量较低时形成.

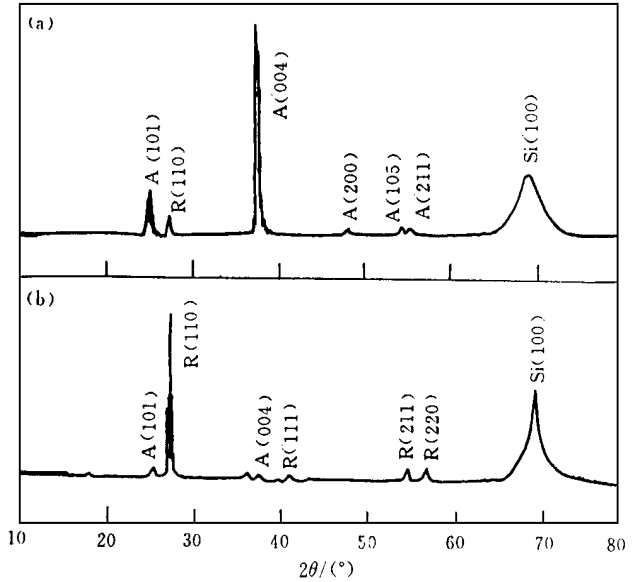


图 2 衬底与靶距离(a)中(b)近时, 薄膜的 XRD 图

由于溅射的等离子体环并不完全集中在两磁铁之间, 溅射工作时透过观察窗就可看到 Ti 靶及阳极附近的等离子体, 此等离子体中含有氧的离子、原子和分子等. 所以距离不同时, 薄膜成分不一样的另一种可能是: 当衬底与靶接近时, 氧很容易沉积在衬底上, 使薄膜的氧成分比增加.

3.2 TiO_2 薄膜结构随氧分压的变化

改变氧分压 ($A_r O_2 = 5 : 1, 10 : 1, 15 : 1, 20 : 1$), 衬底温度 $600^\circ C$, 溅射电流 $80mA$, 工作气压 $4.0Pa$, 衬底与靶距离为中, XPS 测试表明薄膜中钛氧比均为 $1 : 2$. 氧分压对薄膜成分影响不大, 是由于一定能量的钛的化学活性强, 易于氧化的缘故.

不同氧分压下薄膜的 XRD 结果如图 3 所示. 当 $A_r O_2 = 5 : 1$ 时, 只出现金红石相, 当 $A_r O_2 = 10 : 1, 15 : 1$ 时, 出现金红石-锐钛矿混合相, 在 $A_r O_2 = 20 : 1$ 时锐钛矿优先生长.

实验发现相同溅射电流时, 工作气体中氧含量大则溅射电压大(等离子体中 A_r^+ 相对减少), 溅射出来的靶粒子能量大, 易于形成金红石相.

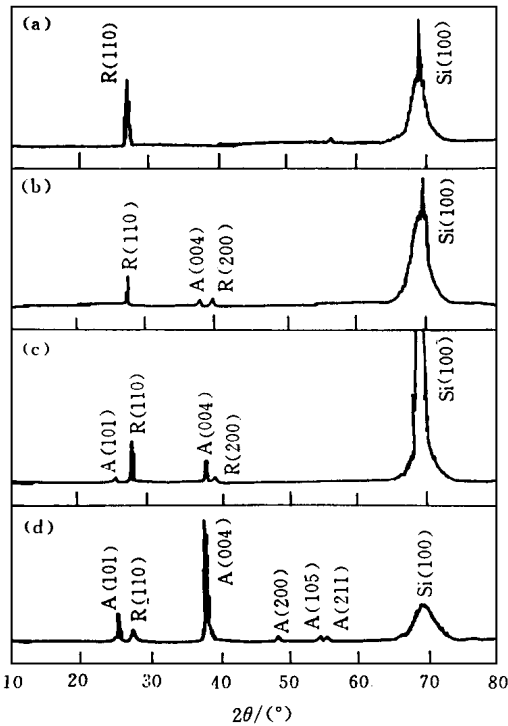


图 3 不同氩氧比时薄膜结构的 XRD 图

(a) 5 : 1; (b) 10 : 1; (c) 15 : 1; (d) 20 : 1

3.3 TD₂ 薄膜结构随工作气压的变化

当保持衬底温度为 600 °C，氧氧比为 20 : 1，溅射电流为 80mA，靶与衬底距离近，改变

工作气压 (1.0, 4.0, 8.0Pa)，XRD 测量结果 (见图 4) 表明当气压为 4.0 或 8.0Pa 时，金红石相大量出现，较少锐钛矿结晶，而当气压为 1.0Pa 时，则出现很强的锐钛矿衍射峰。这表明工作气压大时，金红石相薄膜易形成，其余条件不变，气压小时 (1.0Pa)，薄膜为金红石-锐钛矿混合相。

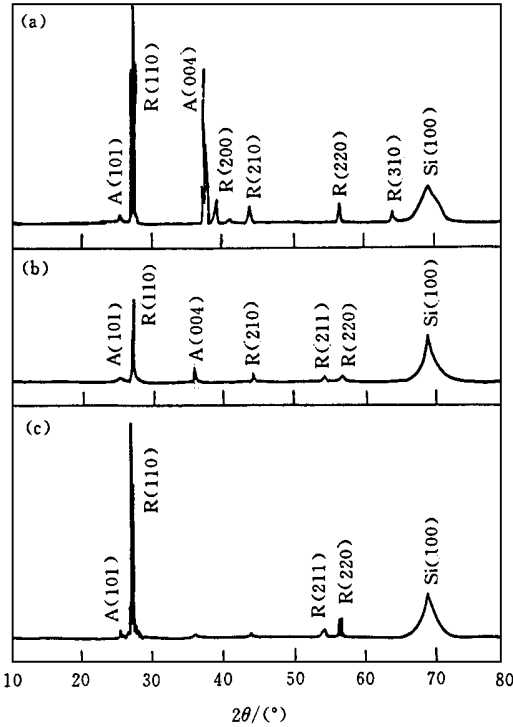


图 4 不同工作气压下薄膜结构的 XRD 图
(a) 1.0Pa; (b) 4.0Pa; (c) 8.0Pa

衬底温度范围 (200~ 600 °C) 内，薄膜的钛氧成分比均为 2 : 1，这是由于钛的化学性质活泼，易于氧化造成的，但不同的工艺条件则得到不同的相结构，衬底温度高，工作气压大，氧分压大，衬底与靶距离近时，易形成金红石相。反之，易形成锐钛矿相。介于两者之间，易形成混合相。

4 结论

平面磁控溅射法是制备 TD₂ 薄膜的较好方法。衬底温度高，工作气压大，氧分压大，衬底与靶距离近时，易形成金红石相。反之，易形成锐钛矿相。作者在硅片上分别制备出了非晶的和结晶良好的金红石相、锐钛矿相的 TD₂ 薄膜。当溅射电流为 80mA 时，作出结晶性能好的金红石

3.4 TD₂ 薄膜结构随衬底温度的变化

图 5 显示了 TD₂ 结构随衬底温度的变化。氧氧比为 20 : 1，工作气压为 4.0Pa，溅射电流为 80mA，靶与衬底距离近，衬底温度为 200 °C 时，薄膜为非晶的，400 °C 时出现少量的锐钛矿结晶，600 °C 时则为金红石-锐钛矿混合相，且金红石优先生长。衬底温度高则薄膜容易结晶。此结果表明金红石高温稳定，锐钛矿低温生长。另有资料表明在高温下 (850 °C 左右) 退火可实现锐钛矿转为金红石的相变^[1]。

以上实验结果表明，在 1.0~ 8.0Pa 的工作气压范围，氧分压从 5 : 1 至 20 : 1 以及和较宽的

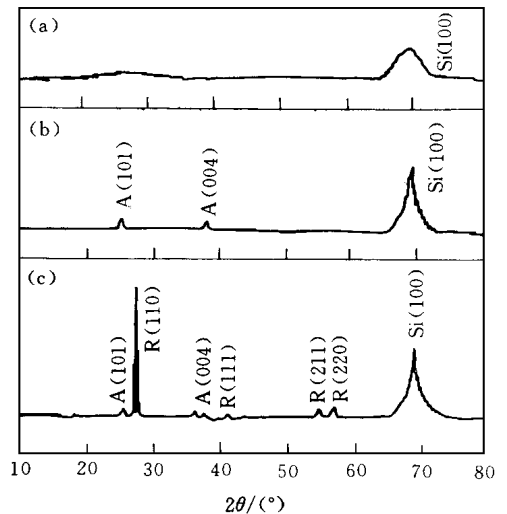


图 5 不同衬底温度下薄膜的 XRD 图
(a) 200 °C; (b) 400 °C; (c) 600 °C

相及锐钛矿相的最佳工艺条件见表 1.

表 1

	工作气压	衬底温度	工作气体 Ar O ₂
金红石	4.0Pa 以上	600 或更高	5 : 1 左右
锐钛矿	1.0Pa 左右	400 ~ 600	20 : 1

参 考 文 献

- [1] Dw iW icaksana, A kihiko Kobayoshi and Akira Kinbara, J. Vac Sci Technol A, 1992, **10**(4): 1479~ 1482
- [2] 姚红军,汪荣昌,戎瑞芬,等, 半导体学报, 1997, **18**(10): 761~ 764
- [3] George S Bradley, Henry R. Clauser, Materials handbook, Twelfth edition (McGraw-Hill Book Company, New York): 824
- [4] K. A. Vorotilov, E. V. Orlova and V. I. Petrovsky, Thin Solid Films, 1992, **207**(1): 180~ 184
- [5] S. Schiller *et al* , Thin Solid Films, 1981, **83**(2): 239~ 245
- [6] B. E. Yolds, Appl Optics, 1982, **21**(16): 2960~ 2964
- [7] B. E. Yolds and T. W. O'Keefe, Appl Optics, 1979, **18**(18): 3133~ 3138
- [8] K. S. Yeung and Y. W. Lam, Thin Solid Films, 1984, **109**(2): 169~ 178
- [9] Takashi Fuyuki and Hiroyuki Matsunami, Jpn. J. Appl Phys, 1986, **25**(9): 1288~ 1291
- [10] L. M. Williams and D. W. Hess, J. Vac Sci Technol A, 1983, **1**(4): 1810~ 1819
- [11] 金海岩, 黄长河, 半导体学报, 1997, **18**(2): 97~ 102

Investigation on Preparation and Structures of TiO_2 Thin Film

Meng Xianquan, Wang Jun, He Lei, Fan Xiangjun

(Accelerator Laboratory, Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072)

Received 5 March 1998, revised manuscript received 10 August 1998

Abstract TiO_2 thin films are deposited by planar magnetron sputtering. Different film structures and compositions are characterized by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), when the sputtering conditions such as substrate temperature, oxygen partial pressure, total gas pressure change. The optimum parameters to prepare anatase and rutile poly-crystal films are obtained.

PACC: 6855, 7360