

# 热解 CVD 方法制备氧化铍薄膜的研究\*

徐宝琨 杨 弘 卢致玉 岳万刚 王予忱 赵慕愚

(吉林大学电子科学系、化学系,长春, 130023)

1991年7月20日收到,同年11月28日修改定稿

本文用碱式甲酸铍为源,在源区温度 250—330℃,沉积区温度 440—650℃ 的条件下,利用热解 CVD 方法制得了 BeO 薄膜,并对 BeO 薄膜的物理和化学性能做了测量和试验。

PACC: 6855, 8115H, 6860, 7755

## 一、引言

随着微电子器件及其它平面电子器件尺寸的缩小,集成度和功率的提高,电路芯片的散热问题变得越来越重要。为此,人们在研究和寻找比目前广泛使用的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  性能更为优异的介质膜材料。 $\text{BeO}$  具有优异的导热性能,其热导率超过  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的七倍<sup>[1]</sup>,与铝相当,接近铜、银、金的热导率<sup>[2]</sup>。同时, $\text{BeO}$  的热稳定性,抗热冲击性、化学稳定性和电绝缘性也十分优良<sup>[3-5]</sup>。因此, $\text{BeO}$  作为一种高质量的新型绝缘掩蔽介质膜是十分诱人的。 $\text{BeO}$  陶瓷材料由于具有许多特殊的性能,在核工业方面已得到大量的应用<sup>[6-8]</sup>,在电气、无线电设备和特种冶金方面也有不少应用<sup>[9-12]</sup>。但是,有关  $\text{BeO}$  的薄膜材料在电子器件中应用的报道还很少,这主要是由于制备实用化的  $\text{BeO}$  薄膜的研究工作还不够。

我们在分析各类制备薄膜方法的基础上,选择了热解 CVD 方法,成功地制出了  $\text{BeO}$  介质薄膜,并对制得的  $\text{BeO}$  薄膜材料的物理和化学性能作了测量和试验,还作了光刻试验。

## 二、源物质的选择和合成

在 CVD 方法中,源物质的选择至关重要。不仅不同的 CVD 方法对源物质的要求不同,而且对一种选定的 CVD 方法选用不同的源物质对沉积薄膜的质量和沉积工艺条件将有很大的影响。

在分析各类可能获得  $\text{BeO}$  薄膜的 CVD 方法(包括化学合成反应 CVD、化学输运反应 CVD、MOCVD 和热解反应 CVD)的基础上,选择了热解 CVD 方法。热解 CVD 方法具有工艺和设备简单、源物质容易合成,沉积温度相对较低的优点。

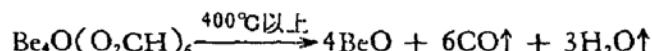
\* 国家自然科学基金资助项目。

表 1 铍的羧酸盐的性质<sup>[43]</sup>

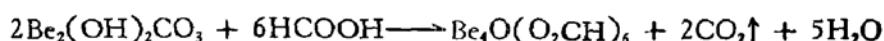
化合物	熔点(℃)	沸点(℃)
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_6$	升华	—
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$	285	333
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_6$	138	340(2533 Pa)
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_5)_6$	27	239(2533 Pa)
$\text{Be}_4\text{O}[\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_6$	88	336
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_5)_6$	317	—
$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5\text{Cl})_6$	255	—

可作为热解沉积  $\text{BeO}$  的源物质主要有如下几种，它们都是铍的羧酸盐，见表 1。我们的实验中选择了碱式甲酸铍  $\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CH})_6$  为源物质，它有如下几条优点：

- (1) 碱式甲酸铍是一种升华的铍的羧酸盐，便于利用源区温度控制其升华量，进而控制  $\text{BeO}$  薄膜的生长速率。
- (2) 它的热分解温度比较低，在 400℃ 即可分解生成  $\text{BeO}$ 。它的热分解反应方程式为：



(3) 它的分子量相对较低，气相扩散性好，有利于提高沉积薄膜的均匀性。然而，目前我国还没有碱式甲酸铍试剂的生产，需自行合成。我们以碱式碳酸铍  $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  和甲酸  $\text{HCOOH}$  为原料合成制备了实验用的碱式甲酸铍，其反应方程式为：



### 三、 $\text{BeO}$ 薄膜的制备

#### 1) 源物质的差热和热失重分析

为了选定实验工艺条件，对我们合成的源物质碱式甲酸铍首先作了差热和热失重分析。图 1、图 2 为分析的谱图。

从差热分析谱图可以看出，源物质加热至 250℃ 时出现明显的热吸收峰，280℃ 左右又出现一个热吸收峰，最后在 400℃ 左右出现一个强的热吸收峰。这说明源物质在 150℃ 左右开始升华，至 250—280℃ 升华明显增加，在 400℃ 左右开始热分解。热失重分析谱同样表明，源物质升温至 250℃ 左右开始出现明显升华，直到 370℃ 以上升华基本终止。

表 2 工艺条件

源物质	载气	载气流量	源区温度	沉积区温度	衬底材料	沉积时间
碱式甲酸铍	$\text{N}_2$ $\text{O}_2$ $\text{Ar}$	5 升/分	250—330℃	440—650℃	$\text{GaAs}, \text{Si}, \text{SiO}_2$ , 云母、金	0.5—5 小时

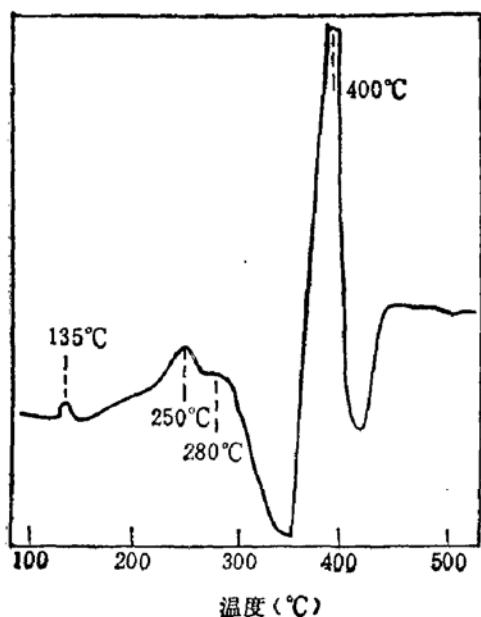


图1 差热分析谱图

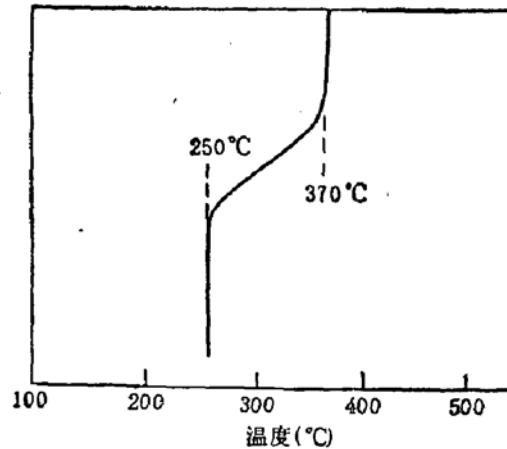


图2 热失重分析谱图

综合差热和热失重分析的结果,说明碱式甲酸铍在250℃开始明显升华,在400℃以上发生热分解反应。这一分析结果为我们确定源区温度和沉积区温度提供了可靠的依据。

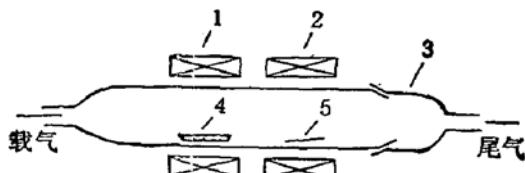


图3 水平热解 CVD 装置示意图

1 源区加热炉 2 沉积区加热炉 3 石英反应器  
4 源舟 5 衬底

水平装置基本相同。我们实验中采用的工艺条件列于表2中。

## 2) 实验装置和工艺条件

我们分别设计了水平式热解 CVD 装置和立式热解 CVD 装置, 我们采用的都是两温区加热的反应器, 图3为水平式反应装置的图示:

实验表明, 立式装置沉积 BeO 薄膜的均匀性要好一些, 其它工艺条件与水

## 四、BeO 薄膜的分析测试结果

### 1) 红外吸收光谱测量

对以碱式甲酸铍为源热解沉积的薄膜样品, 用 5 DX 傅立叶变换红外谱仪作了鉴定, 得到的红外吸收光谱图(图4)在  $720\text{ cm}^{-1}$  波数处有一个很强的吸收峰, 此峰归属于 BeO 的 Be-O 振动峰。将该谱图与 BeO 的标准红外谱图<sup>[14]</sup>比较, 可以明显看出我们制得的 BeO 薄膜样品的红外吸收峰更加尖锐, 这说明我们用热解 CVD 方法制得 BeO 的纯度比较高, 结构比较完整。

### 2) 光电子能谱(XPS)测量

以 VG SCINTIFIC ESCALAB MKII 型光电子能谱仪, 对我们制备的 BeO 薄膜所作的  $\text{Be}_{1s}$  和  $\text{O}_{1s}$  的 XPS 谱图见图 5。

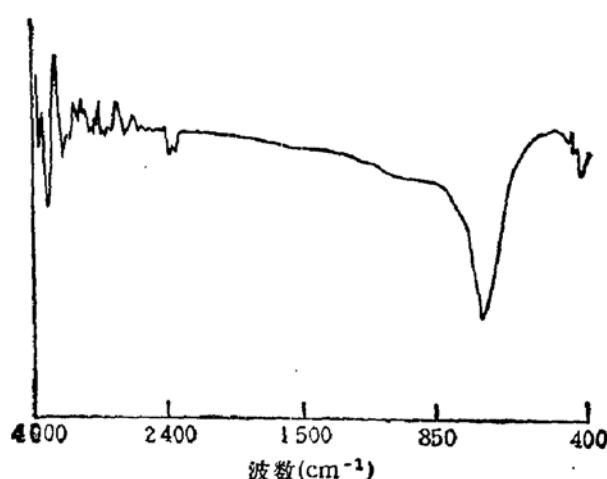


图4 红外吸收光谱图

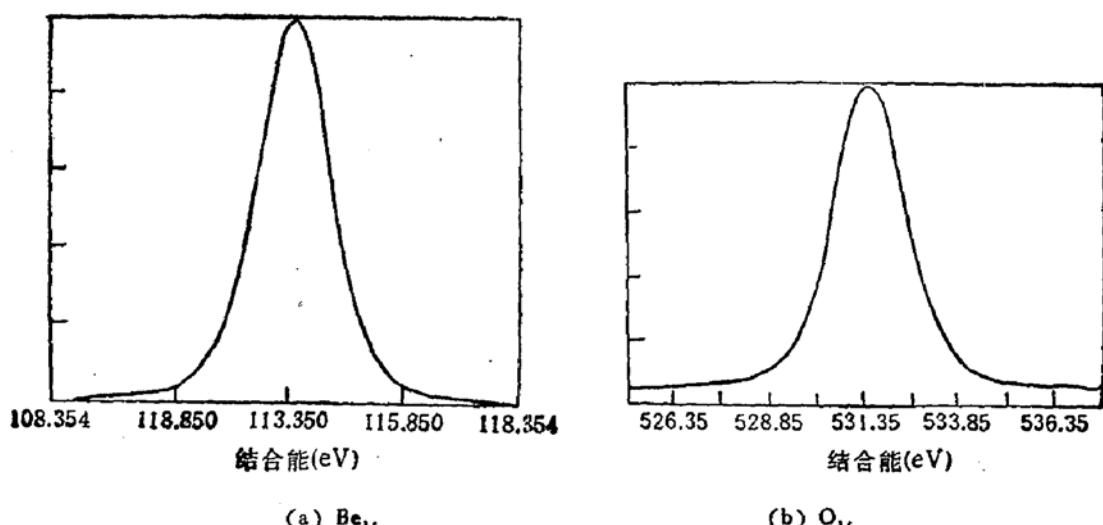


图5 氧化铍薄膜的 XPS 谱图

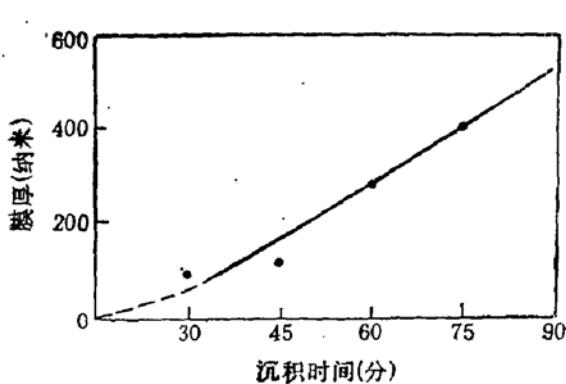


图6 BeO膜厚度与沉积时间关系

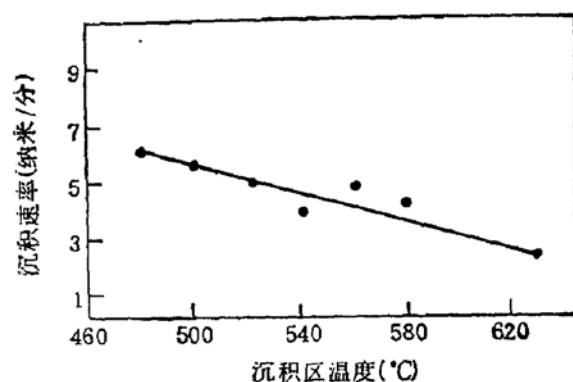


图7 沉积区温度与沉积速率关系

Be 在 BeO 中的标准结合能为 113.5 eV，这与我们测定的结果相一致。另外，XPS 分析的样品中 Be、O 原子的百分含量分别为 52.21% 和 46.48%，因 XPS 分析的误差通常在 10% 左右，这表明样品中 Be、O 的原子比接近 1:1。

### 3) He-Ne 激光椭偏仪测量薄膜的厚度和折射率

用 He-Ne 激光椭偏仪测量 BeO 薄膜的厚度并采用干涉法进行校正。

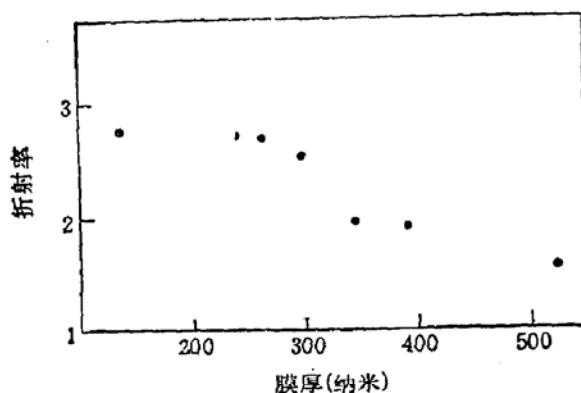


图 8 薄膜折射率与膜厚关系

的关系如图 8 所示。一般认为介质材料的折射率与其致密度有关，随着膜厚增加其致密度降低，因此其折射率也有所下降<sup>[2]</sup>。

### 4) 介电常数的测定

利用 C-V 测试仪对薄膜的介电常数值作了测量。测量表明不同工艺条件下制备的 BeO 薄膜的介电常数在 4—6 之间。

## 五、BeO 薄膜化学稳定性及光刻试验

将 BeO 薄膜样品置于不同浓度的 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、王水等酸中，以及 KOH、NaOH、LiOH 等碱溶液中浸泡 3 个小时，没有明显的腐蚀现象，表明该薄膜具有良好的化学稳定性。

研究了一种以 HF 为基质的刻蚀剂，可以对该薄膜实现光刻工艺，并得到边缘整齐的图形，见图 9（见图版 I）的照片。

## 六、结语

本文研究了以碱式甲酸铍为源，以热解 CVD 方法制备 BeO 薄膜的工艺技术。在不同衬底材料上沉积出纯度较高和结构完整性较好的 BeO 薄膜材料。对该薄膜的物理和化学性能作了测量和试验，并实验了光刻工艺。同时对该薄膜还作了初步的器件应用试验。

## 参 考 文 献

- [1] Adolf, J. Strans, *Product Engineering*, 31(43), 65(1960).
- [2] P. A. 别利雅夫, 氧化铍, 99—191, 国防工业出版社 (1985).
- [3] R. W. Dayton, C. R. Tipton, *Progress relating to civilian applications during January 1961*. US AEC Report BMI-1496, (1961).
- [4] Liquid Metal Handbook, NAY, Second edition AEC Department of the navy, Washington D. C., (1954).

- [5] Nuclear Engineering Handbook, 3rd edition. Editor H. Etherington.-N.Y.e.a.McGraw-Hillbook comp., (1958).
- [6] J. Elston and C. Labbe, *J. Nucl. Mater.*, 4(2), 143(1961).
- [7] A. J. Goodjohn and H. B. Stewart, *J. Nucl. Mater.*, 14, 19(1964).
- [8] W. H. Roberts, *J. Nucl. Mater.*, 14, 29(1964).
- [9] Beryllia heat sink, *Electronics*, 33, 110(1960).
- [10] K. H. McPhee, *Electronics*, 34, 76(1961).
- [11] Raw materials for electronic and new ceramic. ceram. Ind., 80(1), 66—78(1963).
- [12] L. Waller, *Electronic News*, 25, 03. (1964).
- [13] R. C. Mehrotra, Metal Carbonylates, 165, New York Press. (1987).
- [14] Inorganics IR Grating Spectra Vols. 3—5 Y 778K.

## Study of BeO Films Grown by Thermal Decomposition CVD Method

Xu Baokun, Yang Hong, Lu Zhiyu, Yue Wangang, Wang Zichen and Zhao Muyu  
(Department of Electronic Science, Jilin University, Changchun, 130023)

The BeO films were grown by the thermal decomposition CVD method at the deposition temperatures ranging from 440°C to 650°C with the source temperatures ranging from 250°C to 330°C. The Be<sub>4</sub>O(O<sub>2</sub>CH)<sub>6</sub> was used as the source.

**PACC:** 6855; 8115H; 6860; 7755