

用MOCVD方法生长二氧化钛膜的研究

金海岩 黄长河

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘要 二氧化钛用MOCVD方法生长于硅衬底上,膜厚在 $0.1\sim1\mu\text{m}$ 之间。本文考察了温度对生长速率的影响,其中生长速率与衬底温度和有机源的温度都成指数关系,并通过作图求出钛源的活化能 $E_a=1.05\text{eV}$ 。TEM测试结果表明,生成的二氧化钛是多晶膜,为锐钛矿结构。将样品作XPS分析,测试出 Ti^{3+} 随氧气流量的增加而减少,进一步研究表明,二氧化钛是n型半导体,它的电阻率随钛三价离子的减少而增大。

PACC: 8110B, 7280J

1 引言

氧化物具有许多独特而有趣的性质使之被广泛地用于各种技术领域。由于许多微型器件的需要,氧化物以薄膜形式得到了更广泛的应用。氧化物薄膜目前研究较多的是形式简单且易于制备的 TiO_2 薄膜。 TiO_2 膜是一种性能很好的光学材料,它在短波($<1\mu\text{m}$)范围内有较高的折射率(单晶折射率为 $2.6\sim2.9$),与 SiO_2 (玻璃)搭配有较大的折射率比值,因此可用较少的层数达到所要求的高反射率。用 TiO_2 做的光学膜透明度高,稳定性好,适用于军事和科研等领域。 TiO_2 有很好的电学性质,它有较高的介电常数(金红石态的 TiO_2 介电常数为170),而且有高的击穿电压和低的漏电电流,这些优点使它可以成为一种新的电容介电物质而应用于低功耗、高密度的超大规模集成电路中。此外, TiO_2 的气敏性质也越来越受到重视,一旦发展成熟,其用途将揭开新的一页。

制取 TiO_2 薄膜的方式很多,有电子束蒸发,射频溅射,钛薄膜的热氧化等,以及近年来发展的化学气相沉积(CVD),等离子体热氧化,快速热氧化。这些方法各有优缺点,射频溅射由于轰击能量高,所以成膜非常牢固,但生长速率太慢,可用于制备光学膜。金属有机物化学气相沉积(MOCVD)方法具有沉积温度低,薄膜成分与厚度易控,均匀性与重复性好等特点,适于制备介电膜及其它用途的薄膜。

金海岩 男,1971年生,硕士研究生,从事MOCVD生长薄膜工作

黄长河 男,1959年生,副教授,从事MOCVD生长PZT和ZT工作

1995年12月28日收到初稿,1996年4月16日收到修改稿

2 用 MOCVD 方法生长 TiO_2 薄膜的装置

生长 TiO_2 膜的整个装置如图 1 所示。1 号管所载的高纯氩进入反应室外管和内管反应腔达到压力平衡，保证气流的稳定。2 号管内的高纯氩用来稀释反应气体，以便于控制生长条件。3 号管运输高纯氧。4 号管的高纯氩做为运载气体被导入源瓶中，并携源蒸汽与氧气以及稀释气体混合一并进入反应室。由于机械泵不断抽气，气体便不断流入反应容器中。反应室内的衬底由高频感应线圈加热，源在高温下分解氧化，淀积成 TiO_2 薄膜。

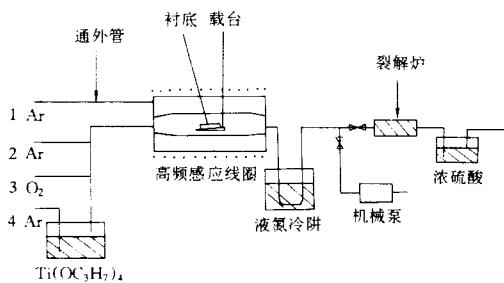


图 1 MOCVD 装置图

为防止杂质被抽入机械泵而沾污泵油，使

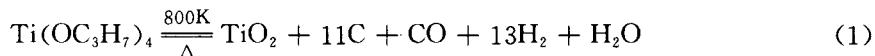
抽气速率降低，我们在真空泵前加一液氮冷阱，

除少数沸点低于液氮的气体外，大部分气体冷凝于冷阱之中。反应结束以后，关闭机械泵，不断通氩气，并将液氮换成沸水，使冷凝的物质充分挥发，再通过裂解炉和浓硫酸，消除其中有毒的物质，避免了对大气的污染。

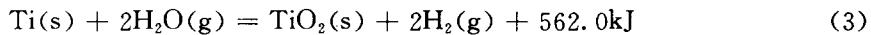
实验室中用的源是异丙醇钛($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)，它在常温下是液体。生长膜时要对源水浴加热，以提高其饱和蒸汽压。为使异丙醇钛分子在传输过程中不凝结，在通气管周围要包上加热带，以保持一定温度。

3 TiO_2 生长的化学机理及氧气流量对膜电阻率的影响

图 2 表示了 TiO_2 膜的生长速率和氧气含量的关系。从图中我们看出，氧气含量对生长速率影响不大，即使通入的氧气流量为零，仍然能长出 TiO_2 。无氧存在的反应方程式如下：



异丙醇钛的热分解实质上是一种 Ti、C、H 之间还原性相互竞争的反应，在竞争中 Ti 占绝对优势，夺走了两个 O 而生成 TiO_2 。由于 TiO_2 的生成热很大(焓变达 -944.7 kJ/mol)，熔点高(2098 K)，所以它有很高的稳定性，加热至 2400 K 以上，才部分地分解出氧气并生成三氧化二钛。所以一旦生成 TiO_2 ，C、H 就不容易将氧夺去，反应会继续向生成 TiO_2 的方向进行。下面两个方程式反映了这一特点：



可见，Ti 可以从 CO 和 H_2O 中夺去 O 而将其还原，同时放出大量的热。只有在高温下(反应

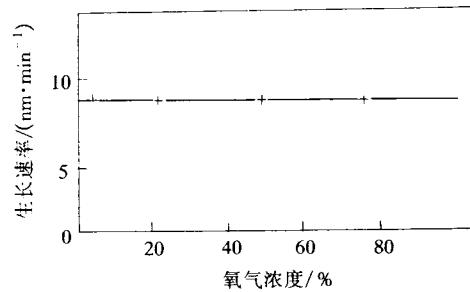


图 2 氧气浓度与生长速率关系

(2) 在 2073K 以上, 反应(3)在 1000K 以上)方程才有向左进行的趋势。因此, 异丙醇钛在 800K 分解完全可以得到较纯的 TiO_2 , 氧气的存在主要是氧化分解产物 C、CO 和 H_2 , 对 TiO_2 生长速率影响不大。但另一方面, 氧气对膜的电学性质, 尤其对电阻率影响较大。

为考察氧流量对电阻率的影响, 将一组片子分别通入不同流量的氧气, 保持衬底温度, 源温和源的流量不变, 测量它们的电阻率, 得数据见表 1. TiO_2 膜的电阻率与氧气流量的关系见图 3.

表 1 氧气流量与电阻率关系

氧气流量/(ml·min ⁻¹)	0	60	270	600
反应腔中氧分压/Pa	0	82.67	376.00	722.66
TiO_2 电阻率/($\times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)	0.0769	2.62	2.64	4.60

实验结果说明, 氧气流量越大, 生成膜的电阻率就越高。XPS 的分析结果表明, 无氧条件下生长的 TiO_2 膜中钛三价离子含量高, 随着氧流量的增加, Ti^{3+} 含量减少, 可见, 电阻率大的 TiO_2 膜 Ti^{3+} 含量低, Ti^{3+} 的含量是影响电阻率的根本原因。为考察 Ti^{3+} 的导电机理, 我们在膜上做成欧姆接触电极, 将数字万用表一根表棒置于电极上, 另一表棒直接接触膜表面, 形成金属-半导体接触, 测量其电阻, 然后交换表棒, 正向流通时电阻为 0.1M Ω , 反向流通时为 0.7M Ω , 根据数字万用表内部电源的极性可判断 TiO_2 为 n 型导电。纯净的 TiO_2 是不导电的, 但生长的 TiO_2 膜中含有 Ti_2O_3 , Ti^{3+} 多出一个 3d 电子, 游离于晶格中, 使膜的导电能力增强, 电阻率下降。由于是电子导电, 因而 TiO_2 是 n 型半导体。 Ti 的外层电子结构为 $3\text{d}^2 4\text{s}^2$, 失去三个电子的 Ti^{3+} 并不能达到稳定结构, 在氧浓度增加时会进一步氧化为 Ti^{4+} , 从而导电电子减少, 表现为膜的电阻率升高。因此, 要想获得高电阻率的 TiO_2 膜, 必须提高氧气流量。

4 测试结果分析

将电阻率为 $7.69 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ (氧流量为零)和 $2.64 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (氧流量为 270ml/min)的两个样品作 XPS 测试(结果见图 4)。

二氧化钛膜成分由 $\text{Ti}2\text{p}$ 峰($2\text{P}_{1/2}$ 、 $2\text{P}_{3/2}$ 双峰结构, 能量分别为 464. 2eV 和 458. 6eV)和 $\text{O}1\text{s}$ 峰(531. 6eV)的面积比决定。由于化学位移, Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 峰位有所差异。 Ti^{3+} 双峰能量为 462. 2eV 和 456. 3eV, Ti^{4+} 双峰能量为 464. 2eV 和 458. 6eV, 两种离子共同构成了整个 $\text{Ti}2\text{p}$ 峰。测试结果表明, 无氧生长的 Ti 和 O 原子比为 1 : 1. 97, 考虑到膜中还有其它元素的氧化物存在, 实际钛和氧的比值要大一些, 由此推算出 Ti^{3+} 含量大于 2%。当氧气流量达到 270ml/min 时, 测出 $\text{Ti} : \text{O} = 1 : 2.31$, 已小于纯净 TiO_2 中 Ti 和 O 的比例, 多余的氧以其它元素氧化物的形式出现。根据化学计量比推算出 Ti^{3+} 含量趋于零。从 XPS 测量结果可

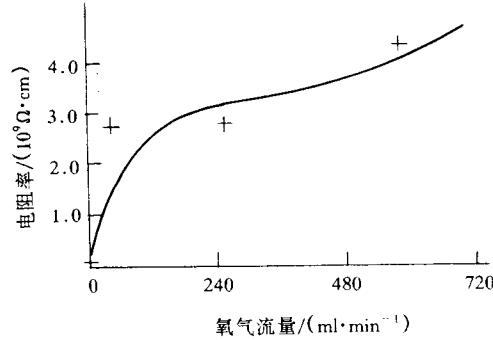


图 3 电阻率与氧气流量关系

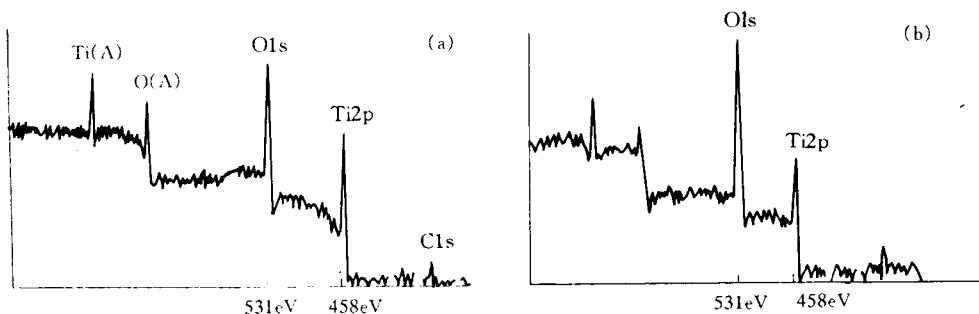


图 4 XPS 结果

看出,有氧生长可降低 TiO_2 膜中 Ti^{3+} 的含量.

TiO_2 膜的 TEM 分析结果表明,薄膜中 101, 103, 105 等晶面大量存在,为锐钛矿结构. 膜表面颗粒为 $0.4\mu\text{m}$ 左右, 取向不规则. 因此, 生长的 TiO_2 薄膜为随机取向的多晶膜.

5 生长速率与衬底温度、钛源温度的关系

生长速率与衬底温度、钛源温度都有较强的依赖性, 总的趋势是随温度升高生长速率加快. 首先考察衬底温度对生长速率的影响. 保持源温和源流量不变, 改变衬底温度, 得出不同的生长速率(见表 2).

表 2 生长速率与衬底温度的关系

衬底温度/K	生长速率/nm/min	$(1/T)/10^{-3}\text{K}^{-1}$	$\ln R$
553	4.45	1.81	3.80
573	10.0	1.75	4.61
593	19.0	1.69	5.25

利用表 2 数据作 $\ln R-1/T$ 图(见图 5). 各点基本上在一条直线上, 说明 R 与 T 在一定范围内成指数关系. 令直线斜率为 t , 则有:

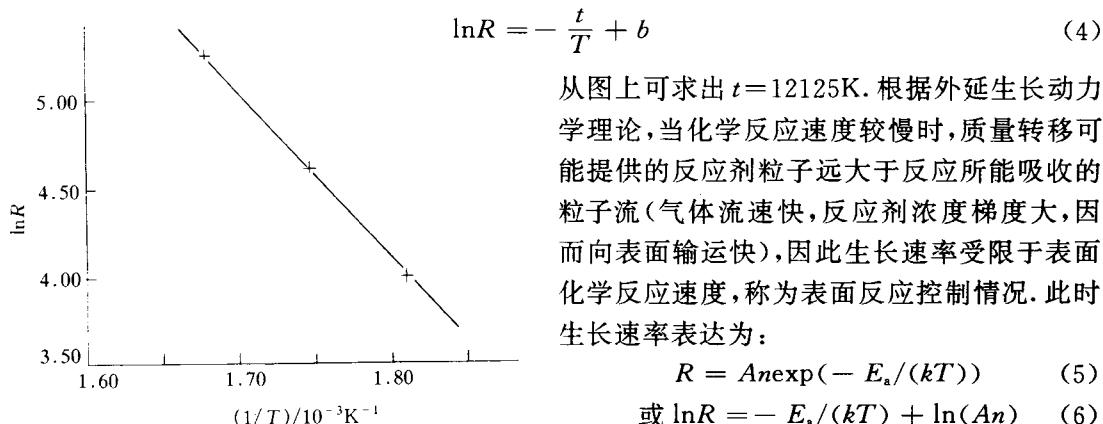


图 5 生长速率与衬底温度关系

从图上可求出 $t=12125\text{K}$. 根据外延生长动力学理论, 当化学反应速度较慢时, 质量转移可能提供的反应剂粒子远大于反应所能吸收的粒子流(气体流速快, 反应剂浓度梯度大, 因而向表面输运快), 因此生长速率受限于表面化学反应速度, 称为表面反应控制情况. 此时生长速率表达为:

$$R = An \exp(-E_a/(kT)) \quad (5)$$

$$\text{或 } \ln R = -E_a/(kT) + \ln(An) \quad (6)$$

式中 A 为一实验常数; n 为衬底上方有机源的分子浓度; 当源温和源流量保持不变时, An

为一与衬底温度无关的常数。 E_a 为有机源的分解活化能。可见，实验结果符合表面反应控制情况。对比(4)和(6)式，得出：

$$E_a = kt = 1.05 \text{ eV} \quad (7)$$

即一个异丙醇钛分子分解出 TiO_2 所吸收的能量为 1.05eV。

用同样的方法考察源温对反应速度的影响，将衬底温度固定在 700K，改变源温，得到不同的生长速率(见表 3)。

表 3 不同源温对应的生长速率

源温度/K	301	306	323
生长速率/(nm · min ⁻¹)	12.66	20.53	37.19

利用表中数据作 $\ln R - 1/T$ 图(见图 6)，求斜率 t 。图中各点近似在一条直线上，表明 R 与源温在一定范围内成指数关系。求出 $t = 4266.7\text{K}$ ，得到 $W = kt = 0.37\text{eV}$ 。 W 的物理意义表示一个异丙醇钛分子脱离液面成为自由粒子所做的功。 W 大小由分子之间范德华力的强弱决定，当温度升高，分子能量 kT 也升高，它克服 W 而跑出液面的几率也增加。如果源分子满足玻尔兹曼分布，则有：

$$n = n_0 \exp[-W/(kT)] \quad (8)$$

式中 n 为气态的异丙醇钛分子浓度； n_0 为源分子总数。根据(5)式，生长速率可表示为：

$$\begin{aligned} R &= A n \exp(-\frac{E_a}{kT_1}) \\ &= A n_0 \exp(-\frac{E_a}{kT_1}) \exp(-\frac{W}{kT_2}) \end{aligned}$$

式中 T_1 为衬底温度； T_2 为源温。当 T_1 保持 700K 不变时，则反应速率与源温成指数关系，这同实验结果相同，说明源分子满足玻尔兹曼分布。

由于异丙醇钛分子容易绞合形成大分子团，这时源温与生长速率将偏离指数关系。所以本实验中用的数据是在激活源之后得出的，即 30℃ 的源温生长要先提高到 80℃ 保持 30 分钟，而后再降到 30℃ 生长。激活后的异丙醇钛基本上以分子形式存在，从结果看反应速率要比未激活时大许多。

6 衬底温度对 TiO_2 膜折射率的影响

从实验结果看出，折射率 n 随衬底温度变化有最大值出现(见表 4)。 $T = 593$ 时 $n = 2.869$ ，已相当于金红石的折射率(快轴折射率为 2.616，慢轴上为 2.903)，可见，600~800K 是适合 TiO_2 生长的温度：温度较低时，钛、氧能量低，在表面势阱中很快堆积，不能长在最佳位置，而温度太高时，原子能量很大，不能稳定存在于最佳位置中，故两种条件下长出的膜结构差，折射率不高。

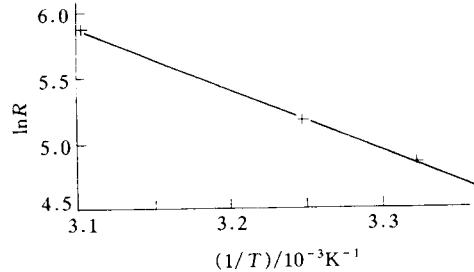


图 6 生长速率与源温关系

表 4 不同衬底温度对应的折射率

衬底温度/K	553	573	593	793	903	913	1003
折射率 n	2.116	2.406	2.869	2.738	1.922	1.960	2.030

7 结论

- (1) 氧气流量对 TiO_2 膜生长,速率影响不大;
- (2) TiO_2 是 n 型导电,电阻率随氧流量增加而增大;
- (3) 生长速率和衬底温度,源的温度分别成指数关系;
- (4) 折射率 n 在衬底温度的变化下有最大值;
- (5) 用 TEM、XPS 分析样品,给出了 Ti^{3+} 的含量.

参 考 文 献

- [1] T. Fujii, Nao Ki Sakat, Jun Takada *et al.*, J. Mater. Res., 1994, **9**(6):1468~1473.
- [2] N. Rausch and E. P. Burte, J. Electrochem. Soc., 1993, **140**(1):145~149.
- [3] Masaru Okada, Satoru Takai *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1989, **28**(6):1030~1034.

Research on Thin TiO_2 Films Prepared by MOCVD

Jin Haiyan and Huang Changhe

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 28 December 1995, revised manuscript received 16 April 1996

Abstract Titanium dioxide thin films were epitaxially grown on silicon substrate by a low pressure metal organic chemical vapor deposition process with tetra-iso-propyltitanate as the precursor metal organic material. The conductivity of TiO_2 was determined as a function of oxygen pressure. The resistivity gets higher with increasing oxygen pressure, on the other hand, Ti^{3+} ions content becomes less in terms of XPS analysis. Further research shows that TiO_2 is an n-type semiconductor.

PACC: 8110B, 7280J