

锗膜沉积工艺的实验研究

许培忠 严义埏

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海)

摘要——实验研究发现, 采用离子束辅助沉积技术能改进膜层的性能, 消除或减小膜层的应力。由实验得到: 为保证锗膜具有较好的光学性能和机械性能, 基底温度须加热至约 150°C ; 对锗膜比较适合的离子束能量约为 150eV ; 束流密度约为 $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

关键词——薄膜, 锗膜, 沉积技术。

1. 引 言

锗是一种重要的高折射率红外透光材料。它具有化学性能稳定, 与其它膜层结合好等优点。另外由于锗的体电阻率 $\rho > 40\ \Omega\text{cm}$, 因而微量杂质效应对锗来说不是很重要^[1]。锗的这些特点使之成为最重要、最常用的红外高折射率材料之一。锗同其它红外半导体材料一样, 膜层性能受沉积时的工艺条件影响较大。材料种类、沉积过程中的基底温度、蒸发方式和速率等都会对锗膜的性质产生直接的影响^[2,3]。尤其是用通常热蒸发方式沉积的膜层, 其性能与沉积时的基底温度关系更大。如在室温基底上沉积的锗膜折射率低, 应力大, 以致膜厚超过一定值时膜层会由于应力大而卷裂^[1]。另外, 在通常工艺条件下沉积的膜层在牢固度等方面也存在着一些问题。本文对沉积工艺条件与锗膜性能的关系作了较全面的实验研究, 并采用离子束辅助沉积技术来研究它对锗膜的光学性能、硬度、牢固度以及应力等的作用和影响, 比较了不同工艺条件下沉积的锗膜的性能, 取得了一些有意义的结果。

2. 实验和结果

实验用的 $\phi 700$ 箱式镀膜机由四川南光厂制造, $\phi 3\text{ cm}$ Kaufman 离子源由美国 Commonwealth Scientific 公司制造, 监测蒸发速率和膜层厚度用的石英晶体膜厚监控仪由 Balzers 公司制造。基底都是用 $\phi 25$ 的硅片。对在温度不同的基底上用通常工艺沉积的膜和在室温基底上采用离子束辅助技术沉积的膜作了光谱测试、电阻率测量以及硬度和机械

牢固度等试验,并对减小和消除锗膜的应力作了实验研究,结果如下。

2.1 折射率

沉积好的膜层在日立公司的 260-50 红外分光光度计 (精度为 0.5%) 上测出光谱曲线,然后根据测量光谱用迭代法计算出膜层的折射率。表 1 是用通常的沉积工艺在不同温度的基底上沉积的膜层的折射率。表 2 是在室温基底时采用不同离子条件辅助沉积的膜层的折射率。

表 1 在不同温度基底上沉积膜的折射率($\lambda \sim 2.8 \mu\text{m}$)
Table 1 Refractive index of the film deposited on substrate
with different temperature.

基 底 温 度	折 射 率
室 温	3.93
100°C	3.98
150°C	4.08
200°C	4.08

表 2 不同离子条件下沉积膜的折射率($\lambda \sim 2.8 \mu\text{m}$)
Table 2 Refractive index of the film deposited under different conditions of ion.

基 底 温 度	离 子(Ar^+) 条 件	折 射 率
室 温	无	3.93
室 温	150 eV, $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	4.12
室 温	150 eV, $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	4.14
室 温	250 eV, $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	4.17

2.2 电阻率

用四探针法测量膜层电阻率的结果如下。

表 3 是在不同基底温度时,无离子束辅助情况下的测量结果;表 4 是在室温基底时,用不同离子束能量和束流密度辅助沉积情况下的测量结果。

表 3 不同温度基底上沉积膜的电阻率
Table 3 Resistivity of the film deposited on substrate
with different temperature.

基 底 温 度	电 阻 率
室 温	$2.25 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$
100°C	$7 \Omega \cdot \text{cm}$
120°C	$17 \Omega \cdot \text{cm}$
150°C	$19 \Omega \cdot \text{cm}$
200°C	$16 \Omega \cdot \text{cm}$

2.3 硬度、强度和机械牢固度

对各种条件下沉积的膜均用不同硬度的铅笔作了划痕硬度试验;并用 SMG-1 型数显光学膜层强度试验机作强度试验,所得结果见表 5。用玻璃胶带纸粘拉作了牢固度试验,结果表明,只有用离子辅助沉积的膜具有很好附着力,在胶带纸反复粘拉下没有出现脱膜现象。

表 4 在各种离子条件辅助下沉积膜的电阻率
Table 4 Resistivity of the film deposited under different conditions of ion.

基 底 温 度	离子(Ar ⁺)条件	电 阻 率
室 温	无	0.023Ω·cm
室 温	250 eV, 100 μA/cm ²	0.2 Ω·cm
室 温	250 eV, 30 μA/cm ²	3.5 Ω·cm
室 温	150 eV, 40 μA/cm ²	4 Ω·cm
150°C	150 eV, 40 μA/cm ²	18 Ω·cm

表 5 离子辅助与无离子辅助时膜层硬度及强度试验结果
Table 5 Hardness and strength of the film deposited with or without ion beam assistant.

基 底 温 度	离子(Ar ⁺)条件	耐 磨 试 验 $r=8\text{ mm}, \omega=635/s$	硬度试验 (H 值)
室 温	无	1200 转出现划痕	3H
室 温	150 eV, 40 μA/cm ²	>10000 转无划痕	7H
室 温	离 子 清 洗	1900 转出现划痕	4H
150°C	无	1700 转出现划痕	6H
150°C	150 eV, 40 μA/cm ²	>10000 转无划痕	9H

2.4 蒸发方式和蒸发速率

用石墨舟热蒸发沉积的膜与电子枪蒸发沉积的膜相比,性能无明显的差别。对于不同的蒸发速率(在 0.3~4.5 nm/s 范围内),沉积膜的性能变化也不大,这说明蒸发方式和蒸发速率对沉积的锆膜性能影响不大。

2.5 应力

热蒸发膜中存在的内应力和热应力使薄膜始终处于一个较大的应力状态。锆是一种内



图 1 无离子辅助沉积膜的应力实验照片

Fig. 1. Photo of stress experiment of the film deposited without ion beam assistant.

图 2 离子束辅助沉积膜的应力实验照片

Fig. 2. Photo of stress experiment of the film deposited by ion beam assistant.

应力较大的膜料,在较低温度基底上沉积的锆膜到达一定厚度($\sim 3 \mu\text{m}$)时,膜层会因应力大而龟裂或从基底上脱落.图1是在室温基底上,对用电子枪沉积的厚度约为 $3 \mu\text{m}$ 锆膜的应力实验结果,由图可见,由于应力作用,膜层出现卷裂和脱落.图2还是在室温基底上,对采用氦离子辅助沉积的锆膜(厚度为 $3.3 \mu\text{m}$)的应力实验结果,由图可见,膜层无卷裂、脱落现象,牢固度也很好.

3. 结果分析

(1) 由表1可知,膜层的折射率与基底温度有关.用通常工艺在室温基底上沉积的膜的折射率较低(约为 3.93),这是因为在基底温度较低时,沉积材料分子的表面迁移率较小,这时生长的膜一般是柱状结构,其聚集密度低,从而导致了折射率下降.按照聚集密度定义,膜层折射率可表达为^[4]

$$n = (1 - P)n_0 + Pn_s \quad (1)$$

式(1)中 P 为聚集密度, n_0 是柱状结构中空隙折射率, n_s 是柱体折射率.由式(1)可见,聚集密度低,折射率就小,它也说明了在室温基底上沉积的膜折射率较低的原因.而同样用室温基底,经离子辅助沉积的膜的折射率却提高 0.17 以上(见表2),这是由于离子辅助提高了膜层聚集密度的结果.

(2) 在室温基底上沉积的膜的电阻率较小(电导率大),这时由自由载流子引起的吸收较大,其原因估计是由于膜层的晶格缺陷所致.基底温度低时,其凝聚系数大,这样使得成膜的结晶颗粒也大,由此沉积成的膜的晶格缺陷会增多.根据能带理论,晶格缺陷会引起禁带能级 E_g 的变化,而自由载流子浓度 n , 以及电阻率 ρ ($\rho \propto \frac{1}{n}$) 与禁带能级有关 ($n = n_0 e^{\frac{kT}{E_g}}$), 禁带能级的变化会引起自由载流子浓度的变化,由此可说明在室温基底上沉积的膜电阻率较低的原因.表4的结果也说明膜层电阻率与其生长方式和微结构有关.

(3) 根据表3的结果,经离子辅助沉积的膜层的硬度增加,包括基底是室温的情况.这是因为离子辅助沉积技术提高了膜层的致密度,从而提高了硬度.经离子辅助沉积的膜层硬度很大,在负载时磨了 10000 转以上仍未出现划痕.而无离子辅助的膜一般在磨了不到 2000 转就出现划痕,甚至破损.

(4) 实验表明,蒸发方式和速率对膜层性能无明显影响.这是因为膜层性能主要与基底温度有关,石墨舟蒸发与电子枪蒸发这两种方式都是热蒸发,并无实质性差别(都是熔化后蒸发).而膜层的生长结构由表面迁移率决定,其大小受基底温度影响,不受沉积速率的影响.

(5) 离子辅助沉积使锆膜的应力减小了.薄膜的内应力是因其特殊柱状结构而产生的柱体之间的相互吸引力.锆膜的应力与膜的结构及成膜方式有关^[2],离子辅助技术具有两个重要作用,一是改变了膜层的微结构或生长方式——决定薄膜应力的主要因素;二是辅助离子的大部分能量通过碰撞转移给相邻原子,引起了晶格振动,结果在很小区域内使温度上升到足以引起原子永久性地重新排列^[5],起到了“退火”作用.

4. 结 语

对锆膜沉积工艺进行的实验研究及结果分析可得到结论如下:

锆膜的很多性能参数与沉积时的基底温度有关. 为保证膜层具有较好的光学性能和机械性能, 基底温度应加热到 150°C 左右. 不同的热蒸发方式不影响沉积膜层的性能, 在一定范围内 ($0.3\sim 4.5\text{nm/s}$) 的不同蒸发速率不会改变膜层的性能. 采用离子束辅助沉积技术能使锆膜的许多性能得到改进. 特别是在消除和减小膜层的应力上取得了很大的成功; 采用这一技术在室温基底上也能沉积出性能好的膜层. 在离子辅助沉积中, 离子能量对膜层结构和性能影响较大, 对锆材料来说, 辅助沉积的离子能量不可太高, 根据实验结果, 对锆膜比较适宜的离子能量约为 150eV , 束流密度约为 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

致谢——本文部分实验由邵剑心同志协助完成, 对其中一些实验结果也一起进行了有益的讨论, 在此特致谢意.

参 考 文 献

- [1] Randtke R., *Appl. Opt.*, **6** (1967), 1889.
- [2] Varge I. K. and Hirsh E. H., *Thin Solid Films*, **52** (1973), 99: 445~452.
- [3] AD-679, 564, 7 May, 1968. Sec. 3.5~3.6.
- [4] Austin R. R. et al., *Appl. Opt.*, **12** (1973), 665.
- [5] Gusev A. G. et al., *Sov. J. Opt. Tech.*, **49** (8), Aug. 1982.

EXPERIMENTAL STUDY ON PROCESSING OF DEPOSITION OF GERMANIUM FILM

XU PEIZHONG, YAN YIXUN

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, China)

ABSTRACT

It is found by experimental study that the processing of ion beam assisted deposition can improve the performances of Ge film, reduce or eliminate the stress in the film. According to the experiments, to ensure good optical and mechanical properties of the film, the temperature of the substrate should be heated up to about 150°C. The suitable energy and current density of ions for Ge film are about 150 eV and 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively.