

# 激光辅助固态薄膜淀积技术的进展

宋登元

(河北大学电子系, 保定)

**摘要:** 本文综述了近年来激光辅助固态薄膜淀积技术的进展。简要概述了脉冲激光蒸发淀积 (PLED) 和激光诱导化学气相淀积 (LCVD) 的基本原理、淀积系统和激光器。侧重详细介绍了这种技术在制备微电子器件所需要的高 $T_c$ 超导体膜、金属膜、半导体膜和介质膜中的应用。

Advances in deposition techniques of laser-assisted solid state thin film

Song Dengyuan

(Department of Electronics, Hebei University)

**Abstract:** This article reviews recent advances in deposition technique of laser-assisted solid state thin films. The basic principles, deposition systems and laser sources of pulsed laser evaporation deposition (PLED) and laser-induced chemical vapor deposition (LCVD) are simply introduce. Applications of this technique in preparing the thin films, such as high- $T_c$  superconductive films, metallic films, semiconductive films and insulation films, used in microelectronic elements are thoroughly presented.

## 一、引言

现代半导体器件和超导器件中广泛使用着各种固态薄膜。例如作为器件工作区的半导体和超导体膜; 实现定域工艺的掩蔽膜; 起表面保护、钝化和隔离作用的绝缘介质膜; 作为电极引线和栅电极的金属、多晶硅和硅化物膜。因此薄膜淀积技术成为现代微电子器件发展的基础和支柱。近年来超大规模集成电路的线条宽度已进入亚微米领域, 而新的高温含铜氧化物超导体的发现, 又促进了新超导器件的研制和开发, 这些都对所用薄膜的质量提出了越来越高的要求。传统的蒸发、溅射和热CVD等方法无法满足当今半导体和超导器件所需薄膜的质量要求, 而分子束外延 (MBE) 和化学束外延 (CBE) 等高精度的薄膜制备方法又存在着设备昂贵难以推广等缺点, 所以迫切需要开发新的薄膜淀积技术。

激光辅助淀积半导体和超导器件所需要的薄膜, 是近年来发展起来的一种新的薄膜淀积技术, 并在国际上得到了广泛的研究和应用。本文对近年来迅速发展的脉冲激光蒸发淀积 (PLED) 和激光诱导化学气相淀积 (LCVD) 制备高 $T_c$ 超导体膜、金属膜、元素和化合物半导体膜以及介质膜作比较详细的评述。

## 二、脉冲激光蒸发淀积 (PLED)

PLED是一种激光辅助的物理淀积过程。这种方法是用大功率的脉冲激光束轰击固体靶

使之释放原子，并淀积在衬底上形成薄膜。PLED与热蒸发有着本质的区别。在PLED中，除脉冲激光产生的热效应外，还显示出由光子效应引起的在热蒸发中看不到的某些突出特征。其中之一是离子的产生，这些高能离子和原子的存在有助于薄膜的外延生长<sup>[1]</sup>。PLED具有以下特点：(1)薄膜与固体靶有完全一致的化学组分，这对多元化合物半导体膜的制备，特别是对超导薄膜的制备相当重要；(2)高能量的脉冲激光束在短时间内能产生大量的原子，可以获得高的淀积速率；(3)激光是一种极为清洁的辐射源，在薄膜淀积过程中不会引起任何油污。

适合于PLED的激光是Q开关Nd:YAG激光器或是准分子激光器。典型的输出能量为100mJ/P，脉冲宽度为10ns~50ns，峰值功率可达10MW。通过脉冲重复频率的调节可获得不同的平均薄膜淀积速率。当激光束被聚焦到合适的尺寸后，轰击到靶表面的功率密度是非常高的，几乎可以有效而迅速地蒸发所有物质的固体靶。典型的PLED系统如图1所示。该

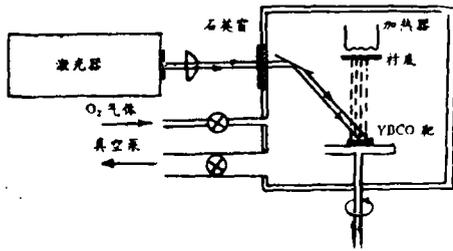


图1 脉冲激光蒸发淀积系统示意图

装置是用来淀积高 $T_c$ 氧化物超导薄膜的，对于其它材料的PLED装置也与之类似。为避免散射激光照射衬底，激光以某一倾斜角轰击靶。靶原子在激光光子的强烈轰击下脱离靶体而飞溅出来，并在与靶垂直的方向上形成峰值浓度，喷射到与靶面平行放置的衬底上淀积成薄膜。为提高薄膜的均匀性，在淀积过程中靶是旋转的。另外，脉冲激光蒸发淀积一般是在高真空中完成的，但对于某些应用（特别是制备超导体膜），PLED是在可控的氧气压下完成的，以便使薄膜有适当的含氧量。PLED的应用领域如下：

### 1. 高 $T_c$ 超导体薄膜

自1986年初Bednorz等人<sup>[3]</sup>在铜氧化物体系中发现了高温超导电性后，PLED开始被用于高 $T_c$ 超导薄膜的制备。目前已能获得表面极平整光亮的高质量超导薄膜，并实现了在低温下（400℃）的原位淀积。专家们认为PLED是制备高 $T_c$ 超导薄膜的最有前途的方法。

首先利用PLED法制备的是YBaCuO超导薄膜，并取得了很大成就<sup>[4~6]</sup>。其工艺过程是在650℃~670℃的衬底温度和100mTorr的氧分压下，利用脉冲宽度为30ns~40ns、脉冲能量为1J/cm<sup>2</sup>~2J/cm<sup>2</sup>和重复频率为1Hz~2Hz的ArF（248nm）的准分子激光器辐照超导靶（超导靶是用额定比例Y:Ba:Cu=1:2:3，通过标准工艺制成的圆片），淀积速率为30Å/P。淀积完成后在450℃的温度下退火处理3h，得到具有高零电阻转变温度和临界电流密度的Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜（表1）。如果在激光淀积装置中辅助通过靶表面向激光

表1 激光蒸发淀积Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>薄膜的质量

零电阻转变温度 $T_c$ ( $R=0$ )	~90K
转变宽度 $\Delta T$	<1kÅ
临界电流密度 $J_c$ (77K)	~ $4 \times 10^6$ A/cm <sup>2</sup>
表面粗糙度	<50Å
衬底与薄膜过渡区宽度	<150Å

蒸出物中喷射氧原子，衬底温度可降至600℃<sup>[5]</sup>。若再加dc等离子体装置衬底温度可降至400℃<sup>[6]</sup>。淀积完成后在氧气氛中缓慢冷却，即可以得到外延生长的YBaCuO超导薄膜，无

需退火处理。目前PLED制备的YBaCuO超导薄膜质量最好。

除此之外,随着新氧化物超导材料的发现,PLED也开始应用于这些领域。在这方面的最新进展是:Liou等人<sup>[7]</sup>用Nd:YAG的倍频光(532nm, 1.22J/cm<sup>2</sup>)辐照Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、CaO和CuO组成的超导靶,在MgO衬底上PLED成功制备了Ti<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>薄膜。经840℃~900℃的退火后, $T_{c(R=0)} = 110\text{K}$ ;Kanai等人<sup>[8]</sup>用ArF激光器在10<sup>-1</sup>Torr的N<sub>2</sub>O的气氛中和400℃衬底温度下,顺序蒸发Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCuO<sub>7</sub>和CaCuO<sub>2</sub>靶制备出了BiSrCaCuO超导薄膜。顺序蒸发Bi<sub>7</sub>Pb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、SrCuO<sub>7</sub>和CaCuO<sub>2</sub>靶制备出了Bi(Pb)SrCaCuO超导薄膜,并且有良好的特性;Gupta等人<sup>[9]</sup>使用Nd:YAG激光(355nm, 8ns)辐照CeO<sub>2</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CuO组成的超导靶,在SrTiO<sub>3</sub>衬底上700℃下制备了电子掺杂超导体Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>薄膜。经原位退火后, $T_{c(R=0)}$ 为20K, $J_c$ 为 $2 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ (5.5K),并且表面极端平整光亮。

## 2. 半导体薄膜

PLED制备半导体膜的工作开始较早,主要是用来制备硅膜和化合物半导体膜。利用Nd:YAG激光在室温下淀积了非晶硅膜,其瞬时峰值淀积速率为 $10^5 \text{Å/s}$ <sup>[10]</sup>。如果反应室中充入分压为1Torr的H<sub>2</sub>气,可形成 $\alpha\text{-Si:H}$ 膜。利用KrF准分子激光器辐照Si或Ge靶,然后通过偏压加速由激光诱导等离子体产生的离子,分别在700℃和300℃~450℃的衬底温度下形成Si膜和Ge膜,其典型的生长速率为0.5 $\mu\text{m/h}$ ~1 $\mu\text{m/h}$ 。利用重复频率为500Hz或10kHz的Nd:YAG激光辐照多晶CdTe靶,在GaAs衬底上异质外延CdTe获得成功<sup>[12,13]</sup>,衬底温度为200~350℃,平均淀积速率 $>10 \text{Å/s}$ 。利用类似的装置也获得了Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te薄膜<sup>[14]</sup>。另外,非晶或多晶结构的Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>膜也在室温下淀积成功<sup>[15,16]</sup>。还有铋碲化物(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)也以单晶形式淀积在NaCl衬底上。甚至用CW CO<sub>2</sub>激光蒸发ZnO粉末靶还成功淀积了ZnO单晶膜<sup>[17]</sup>。

## 三、激光诱导化学气相淀积(LCVD)

LCVD与PLED有完全不同的淀积机制。在LCVD中,采用气态源而不是象PLED中使用固态靶。激光束直接照射源气体,通过利用

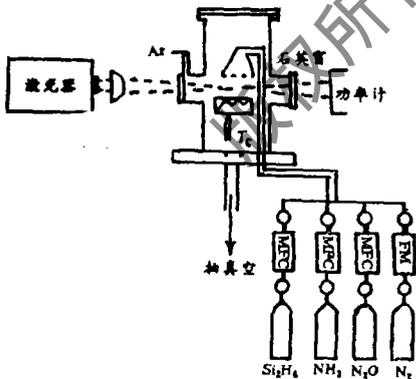


图2 激光诱导化学气相淀积(LCVD)系统示意图

MFC—质量流量计 TC—热电偶  
FM—流量计

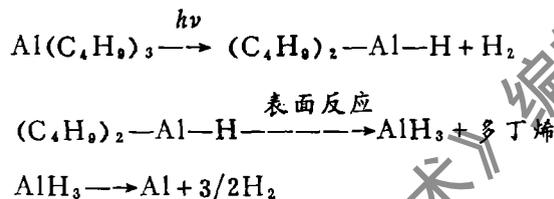
紫外激光(准分子激光或Ar<sup>+</sup>倍频激光)的高能光子激发源气体分子的电子态使之光解或利用红外激光和可见激光(CO<sub>2</sub>, Nd:YAG, Ar<sup>+</sup>激光)光子激发源气体分子的振动态使之光致热分解,从而淀积所需要的薄膜。因此LCVD是激光辅助的化学淀积过程。LCVD的特点是:(1)由于光子对源气体分子的电子态和振动态的激发作用,而没有热生长CVD中的热辐射作用,因此可以大幅度降低衬底温度,避免了高温淀积薄膜对已形成器件结构的影响;(2)通过选取激光光子引入反应室的方式,LCVD既可进行大面积的薄膜淀积,又能进行选择性的微区淀积。特别是后者可以实现

不用掩膜版的激光直写淀积,这对超大规模集成电路的发展有重要意义。

适合于LCVD的激光器包括准分子激光器〔如ArF(193nm)、KrF(249nm)和XeCl(308nm)等〕,Ar<sup>+</sup>离子激光器(514.5nm,355nm,倍频257nm),Nd:YAG激光器(1.064μm倍频532nm)和CO<sub>2</sub>激光器(10.6μm)等。选取激光的基本原则是其输出波长必须与淀积薄膜的源气体分子吸收带相匹配,以使气体分子产生光致分解或光致热分解。下面介绍一下LCVD的应用。

### 1. 金属薄膜

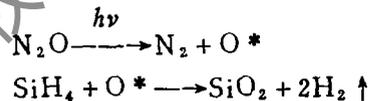
在中等紫外光范围内,金属有机化合物具有强烈的吸收带。因此用准分子激光器和Ar<sup>+</sup>激光的二次谐波激发源气体分子,使之光致分解能在室温下大面积和高效率地淀积Al,Cd,Zn、Sn和Se等金属膜,淀积速率可达250nm/min。例如对于Al膜的淀积,KrF激光光解源气体TIBA,反应式为



除利用金属有机化合物源外,对六羰基化合物如Cr(CO)<sub>6</sub>,Fe(CO)<sub>5</sub>,Ni(CO)<sub>4</sub>,Mo(CO)<sub>6</sub>和W(CO)<sub>6</sub>进行准分子激光光致分解,在室温下能制备出耐高温金属薄膜Cr,Fe,Ni,Mo和W。LCVD金属膜有很高的质量,完全满足现代半导体和超导器件的需要<sup>[18,19]</sup>。

### 2. 介质薄膜

氧化物膜和氮化物膜在半导体和超导器件中起着重要的作用。常规生长这些薄膜的方法是在高温下用热生长方法制备的,而LCVD能在低温下形成这些薄膜,并且有良好的质量参数<sup>[19]</sup>。目前LCVD生长的介质膜有SiO<sub>2</sub>,Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,α-SiO<sub>x</sub>,ZnO,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiO<sub>2</sub>等。例如在生长SiO<sub>2</sub>过程中,用ArF激光器先从N<sub>2</sub>O气氛中分解出受激氧原子,然后受激氧原子同硅烷反应生成SiO<sub>2</sub>膜<sup>[20]</sup>。



LCVD还成功淀积了其它氧化膜。用ArF或KrF激光辐照TMA和N<sub>2</sub>O的混合物,可以制备Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜,淀积速率为2000Å/min<sup>[19]</sup>。类似地,用ArF激光诱导DMZn和NO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)混合气体淀积了ZnO膜<sup>[20]</sup>;辐照(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>InP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的混合物淀积了In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜<sup>[21]</sup>。铬氧化物膜具有强磁性,利用Ar<sup>+</sup>激光辐照CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>气体淀积成功<sup>[22]</sup>。钛氧化物薄膜具有高的介电常数(20~24),用CO<sub>2</sub>激光诱导热反应,从TiCl<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>混合气体中淀积了TiO<sub>2</sub>膜。LCVD还用来制备集成光学中的双层绝缘膜,典型的例子是GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>膜<sup>[23]</sup>。这种薄膜可用作具有低传输损耗的平面光波导。另外Shirafuji等人<sup>[24]</sup>用ArF激光器辐照Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>O的混合气体成功淀积出α-SiO<sub>x</sub>膜,并研究了薄膜的特性。

### 3. 硅薄膜

LCVD已广泛应用于非晶硅、多晶硅和单晶硅薄膜的制备。非晶硅膜是半导体光电器件和

器件钝化的重要材料。利用准分子激光器光致分解 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 或 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 等气体,能以高的淀积速率在低衬底温度下淀积非晶硅膜。Yoshikawa等人<sup>[25]</sup>用能量为 $5\text{mJ/P}\sim 10\text{mJ/P}$ 的ArF或KrF激光器在 $100^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ 的玻璃衬底上淀积了 $\alpha\text{-Si:H}$ 膜,并且具有大的光电导和光学能隙。作为半导体器件工作区的单晶硅膜,一般是在 $1050^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ 下由常压或低压外延生长的。高的外延温度常常引起缺陷的产生和传播、杂质再分布和自掺杂效应,LCVD的低温过程有效解决了这一问题。Meguro等人<sup>[26]</sup>用 $\text{CO}_2$ 激光辐照 $\text{SiH}_4$ 气体,在 $650^\circ\text{C}$ 的低温下,实现了大面积单晶硅膜生长。在选择外延方面,Tanaka等人<sup>[27]</sup>用金属掩膜,用ArF激光器辐照 $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{He}$ 气体,在 $270^\circ\text{C}$ 的反应室温度下选择淀积了条状硅薄膜。

#### 4. 化合物半导体薄膜

随着近年来金属有机物化学气相淀积成为化合物半导体薄膜的主要制备工艺后,激光也引入到MOCVD的生长中。激光诱导金属有机物化学气相淀积(LMOCVD)是一种新的化合物半导体薄膜淀积技术,低温生长是它突出的特点。到目前为止已实现了在半导体或绝缘衬底上淀积出Ⅲ~Ⅴ族和Ⅱ~Ⅵ族化合物膜。Meguro等人<sup>[28]</sup>用 $\text{Ar}^+$ 激光器和Nd:YAG激光器,由TEG-AsH<sub>3</sub>混合气体原子层外延生长了GaAs膜,并研究了淀积速率与激光波长和功率的关系。在LMOCVD的直写淀积方面也取得了进展。Karam等人<sup>[29,30]</sup>做了大量研究,他们首先用功率密度为 $1.5 \times 10^3 \text{W/cm}^2 \sim 3.3 \times 10^4 \text{W/cm}^2$ 的 $\text{Ar}^+$ 激光束,在扫描速度为 $100\mu\text{m/s}\sim 200\mu\text{m/s}$ ,衬底温度为 $375^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 条件下,直写淀积出了GaAs和GaAsP薄条。后来他们将衬底温度降到 $250^\circ\text{C}$ ,同样获得了优异的结果。CdHgTe和CdTe是最重要的红外探测器材料,Morris等人<sup>[31]</sup>用ArF激光器在CdTe衬底上和极低的衬底温度下,制备出了 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ 膜。Fujii等人<sup>[32]</sup>用ArF激光辐照 $\text{Me}_2\text{Cd-Et}_2\text{Te-H}_2$ 混合气体淀积了CdTe膜,衬底温度为 $100^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 。他们还研究了不同源气体对光子的吸收截面和光分解系数。

### 四、结 论 和 展 望

激光辅助固态薄膜的淀积技术应用于淀积现代微电子器件所需要的薄膜尽管只有几年的时间,但已展示了广泛的应用前景。并极大促进了超大规模集成电路、高 $T_c$ 氧化物超导薄膜和超导器件的发展。今后的目标是除继续提高薄膜淀积质量和完善淀积系统外,至少还应做好以下几方面较诱人的工作:(1)利用PLED制备的超导体/半导体的异质结构,实现超导器件与硅电路单片集成。专家们认为这种混合集成电路可望在10年内实现;(2)利用LCVD激光扫描直写淀积技术,并与离子注入掺杂等束技术结合,可去掉掩膜版,实现由计算机控制直接集成电路的制备。毫无疑问,激光辅助固态薄膜淀积技术,在未来的半导体和超导器件的发展中将作出重要贡献。

### 参 考 文 献

- [1] Hanabusa M. Mater Sci Reports, 1987; 2: 51
- [2] Dutta B, Wu X D, Inam A *et al.* Solid State Technol, 1989; 32 (2): 106
- [3] Bednorz J G, Muller K A. Z Phys, 1986; B64: 189
- [4] Rogers C T, Inam A, Hegde M S *et al.* A P L, 1989; 55: 2032
- [5] Zheng J P, Ying Q Y, Witanachchi S *et al.* A P L, 1989; 54: 954

- [ 6 ] Witanachchi S, Kwok H S, Wang X W *et al.* A P L, 1988, 53: 234
- [ 7 ] Liou S H, Aylesworth K D. A P L, 1989, 54: 760
- [ 8 ] Kanai M, Kawai T, Kawai S. A P L, 1989, 54: 1802
- [ 9 ] Gupta A, Koren G, Tsuei C C *et al.* A P L, 1989, 55: 1795
- [ 10 ] Hanabusa M, Suzuki M. A P L, 1981, 39: 431
- [ 11 ] Lubben D, Barnett S A, Suzuki K *et al.* J Vacum Sci & Technol, 1985, B3: 968
- [ 12 ] Dubowski J J, Williams D F. A P L, 1985, 46: 1081
- [ 13 ] Cheung J T. Laser-controlled chemical processing of surface symposium. Boston, MA, 1983: 301
- [ 14 ] Cheung J T, Cheung D T. J Vacuum Sci & Technol, 1982, 21: 182
- [ 15 ] Dubowski J J, Williams D F. Thin Solid Films, 1984, 117: 389
- [ 16 ] Dubowski J J, Williams D F. A P L, 1984, 44: 339
- [ 17 ] Sankur H, Cheung J T. J Vacuum Sci & Technol, 1983, A1: 1806
- [ 18 ] Hanabusa M, Oikawa A, Cai D Y. J A P, 1989, 66: 3268
- [ 19 ] Solanki R, Moore C A, Collins G J. Solid State Technol, 1985, 28 (6) : 220
- [ 20 ] Solanki R, Collins G J. A P L, 1983, 42: 662
- [ 21 ] Donnelly V M, Geva M, Long J *et al.* A P L, 1984, 44: 951
- [ 22 ] Arnone C, Rothschild M, Black J G *et al.* A P L, 1986, 48: 1018
- [ 23 ] Tate A, Jinguji K, Yamada T *et al.* J A P, 1986, 59: 932
- [ 24 ] Shirafuji J, Miyoshi S, Aoki H *et al.* Thin Solid Films, 1988, 157: 105
- [ 25 ] Yoshikawa A, Yamaga S. Japan J A P, 1984, 23: L91
- [ 26 ] Meguro T, Ishihara Y, Itoh T *et al.* Japan J A P, 1986, 25: 524
- [ 27 ] Tanaka T, Deguchi K, Hirose M. Japan J A P, 1987, 26: 2057
- [ 28 ] Ahlgren W L, Smith E J, James J B *et al.* J Crystal Growth, 1988, 86: 198
- [ 29 ] Karam N H, El-Masry N A, Bedair S M. A P L, 1986, 49: 880
- [ 30 ] Karam N H, Liu H, Yoshida I *et al.* J Crystal Growth, 1988, 93: 25
- [ 31 ] Morris B J. A P L, 1986, 48: 867
- [ 32 ] Fujii S, Fujita Y, Iuchi T *et al.* J Crystal Growth, 1988, 93: 750

\* \* \*

作者简介: 宋登元, 男, 1957年出生。讲师。现从事激光辅助半导体器件和超导器件工艺的研究。

收稿日期: 1990年8月17日。