

磁控反应溅射制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的特殊性分析

The Analysis of Specialities of $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ Films Prepared by RF Magnetron Reactive Sputtering

宋建全, 刘正堂, 于忠奇, 耿东生, 郑修麟 (西北工业大学, 西安 710072)

SONG Jian-quan, LIU Zheng-tang, YU Zhong-qi, GENG Dong-sheng, ZHENG Xiu-lin
(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 利用射频磁控反应溅射法, 以 Ar , CH_4 为原料气体, 在较宽的工艺参数范围内制备出了 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜, 用干涉法测量了薄膜的厚度, 对 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的沉积速率和 Ge 原子百分比进行了研究。结果表明, $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的沉积速率并没有随着靶中毒后而显著下降, 甚至略有提高, 而且 Ge 原子百分比可以任意变化, 表现出与通常磁控反应溅射法不同的特征。这与靶中毒之后反应气体粒子在靶面和基片上的反应特点有关。这一结论对磁控反应溅射法制备碳化物有普遍意义。

关键词: 沉积速率; 磁控反应溅射; 靶中毒; 原子百分比

中图分类号: O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2000) 10-0015-03

Abstract: A germanium carbide ($\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$) film was prepared by RF magnetron reactive sputtering at various mass flow ratios of methane to argon and methane [$\text{CH}_4/(\text{CH}_4 + \text{Ar})$] from a germanium target. The film thickness was measured by optical interferometer and its deposition rate was calculated according to thickness. The results show that not only the deposition rate is not decreased greatly after the target poisoned, but also the germanium atom ratio in $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ film can be varied in great range. All these are different from the common magnetron reactive sputtering. The reason why the $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ film has these specialties is the behavior of reactive gas (CH_4) particles after the target poisoned. This conclusion is universal to deposit carbide by magnetron reactive sputtering.

Key words: deposition rate; RF magnetron reactive sputtering; target poison; atom percentage

薄膜材料与技术在电子、光学、机械、航空航天等科学技术领域有着广泛的应用, 磁控反应溅射法是制备薄膜的主要方法之一。国内外不少研究者对磁控反应溅射的物理模型进行了研究^[1-3], 并得有如下结论: 随着反应气体流量的增加, 靶面的溅射模式从金属模式转向化合物模式(即靶中毒)。由于化合物的溅射效率比金属小得多, 从而导致薄膜的沉积速率急剧降低, 而且所制备的化合物薄膜的化学计量比只能在一定范围内变化, 如用反应溅射法制备的 TiN 薄膜与 TiO_2 薄膜, 其中的 N, O 原子在薄膜中的比例只能从低于化学计量比到符合化学计量比之间变化^[4,5]。用反应溅射法制备碳化物薄膜的研究较少, $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜是一种优异的红外镀膜材料, 具有低应力和低的光吸收系数, 折射率可根据组分的不同在较宽范围内变化^[6,7]。而且 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜可以利用磁控反应溅射法来制备。本工作主要研究了 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的沉积速率和 Ge 原子百分比, 发现结果与一般的磁控反应溅射模型的结论并不一致, 这与反应气体粒子在靶面和基片上反应特点在制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜时与通常磁控反应溅

射法制备氮化物、氧化物等不同有关。

1 实验方法

磁控反应溅射法制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜是在 BMS450 型高真空镀膜机上进行。溅射气体高纯 Ar 和反应气体高纯 CH_4 (99.995%) 经质量流量计精确控制后以不同比例通入真空室。溅射靶材为 $\phi 110\text{mm} \times 7\text{mm}$ 的单晶锗片, 衬底材料为玻璃, 单晶 Si 、热压 ZnS 片。

制备过程中改变反应气体流量, 以研究不同气体流量比下制备的 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的沉积速率和 Ge 原子百分比。采用 6JA 型干涉显微镜来测量薄膜的厚度, 并用来计算 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的沉积速率; 采用 PHI-5400 型 X 射线光电电子谱仪 (XPS 或称 ESCA) 对薄膜进行成分分析, 可以得到 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的 Ge 原子百分比。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的沉积速率

图 1 是 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的沉积速率与反应气体质量流量比的关系。实验中观察到, 当 $\text{CH}_4/(\text{CH}_4 + \text{Ar})$

流量比大于 0.17 时, 钨靶表面已有反应层, 即出现所谓的靶中毒现象^[3], 此时沉积速率略小于气体流量比为 0 时的速率, 当气体流量比为 0.56 时, 靶面已全部被反应层所覆盖, 即靶完全中毒, 此时的沉积速率略大于流量比为 0 时的速率, 这与通常反应溅射制备化合物的薄膜生长速率规律不一致, 即靶中毒时, 溅射模式会从金属模式转向化合物模式, 靶的溅射速率会急剧降低 (接近一个数量级), 导致薄膜的生长速率也会显著下降。以下通过磁控反应溅射制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜时靶面和基片上粒子输运特征及反应气体粒子参与反应的特点与一般磁控反应溅射制备氮化物、氧化物等的区别来解释这种现象。

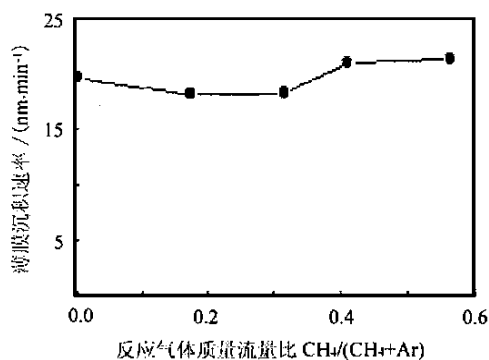


图 1 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 生长速率与 $\text{CH}_4/(\text{CH}_4+\text{Ar})$ 之间的关系

Fig. 1 The growth rate vs the ratio of $\text{CH}_4/(\text{CH}_4+\text{Ar})$

对于一般磁控反应溅射, 在靶面和基片上粒子输运过程与反应气体粒子参与反应的特点可以分别用图 2、图 3 来说明。图 2 中的曲线 1 是磁控靶的溅射速度与气体流量比的关系, 其中 R_m 是金属原子的溅射速率, R_r 是反应物的溅射速率, 一般 R_r 要远远低于 R_m ^[8], F_1 是靶面出现反应物的临界流量比, F_2 是靶面全部被反应物覆盖的临界流量比, V_g 是反应气体粒子参与靶面反应的最大速率。曲线 1 表明, 当反应气体流量比大于 F_1 时, 靶面由于反应层的出现将导致靶的溅射效率降低, 当反应气体流量比大于 F_2 时, 靶面完全被反应层所覆盖, 此时靶面的溅射效率最低。曲线 2 是反应气体粒子参与靶面反应的速率 (或称参与靶面反应而被消耗的速率) 与流量比的关系, 曲线 2 表明, 随着流量比增加, 靶面附近激活后的反应气体粒子浓度增加, 参与靶面反应而被消耗的反应气体粒子速率增加, 它会导致靶面反应层覆盖面积增加, 当流量比达到 F_2 时, 由于靶面已完全被反应物所覆盖, 反应层的面积不会再增加, 此时反应气体粒子的消耗速度达到最大值。

图 3 中的曲线 1 是靶面溅射下来的粒子在基片上的沉积速率与气体流量比的关系, 其中 D_m 是金属

原子的沉积速率, D_r 是反应物的沉积速率, 显然它与图 2 中的曲线 1 有相同的形状。曲线 2 是反应气体粒子参与基片上反应的速率与流量比的关系, 其中 V_g 是反应气体粒子参与基片上反应的最大速率。在流

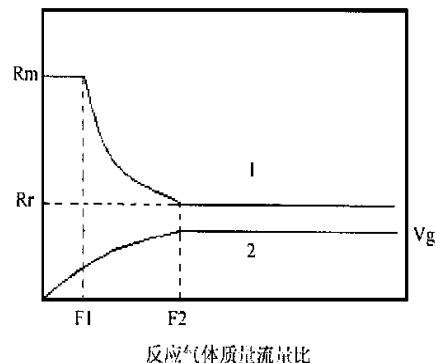


图 2 靶面溅射速率与反应气体粒子消耗速率

Fig. 2 The sputtering rate and reactive gas particles consuming rate on the target

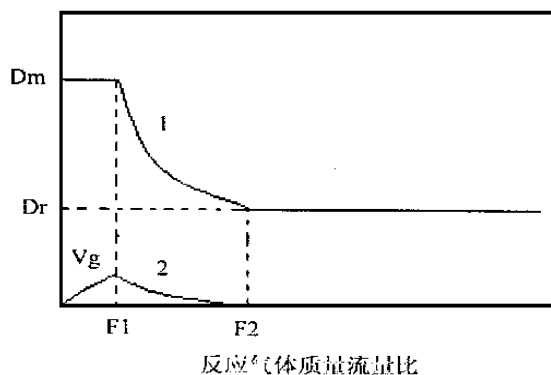


图 3 基片上沉积速率与反应气体粒子消耗速率

Fig. 3 The deposition rate and reactive gas particles consuming rate on the substrate

量比从 0 到 F_1 范围内, 从靶上溅射下来的大部分都是金属原子, 这些金属原子会与基片上激活后的反应气体粒子形成化合物, 流量比越大, 激活后的反应气体粒子浓度越大, 参与反应的粒子数目越多, 所以反应气体粒子参与基片上反应的速率随着气体流量比的增加而增加。当气体流量比大于 F_1 时, 从靶上溅射下来的反应物越来越多, 金属原子越来越少, 则参与基片上的反应而被消耗的反应气体粒子速率就会越来越小。当流量比大于 F_2 时, 从靶上溅射下来全部是反应物, 基片上没有溅射下来的金属原子与反应气体粒子形成化合物, 所以此时反应气体粒子的消耗速率变为零。显然, 薄膜的生长速率与从靶面溅射下来的粒子在基片上沉积的速率和反应气体粒子参与基片上反应的速率成正比。因此从曲线 1、2 随流量比的变化

特征可以看出, 在流量比位于临界流量比 F_1 到 F_2 范围内, 薄膜的生长速率会急剧降低。

磁控反应溅射制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜具有反应溅射法的一般特征, 但是与制备氮化物, 氧化物等相比, 碳化物的制备有其特殊性。磁控反应溅射制备 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜在靶面和基片上的粒子输运过程与反应气体粒子参与反应的特点分别如图 4, 图 5 所示。图 4 与图 2 相比, 多了一个临界流量比 F_3 和溅射速率 R_c , 其中的 $R_{\text{Ge}}, R_{\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}}$ 与图 2 中的 R_m, R_r 含义相当。从图中的曲线 1 可以看出, 当流量比大于临界流量比 F_2 后, 进一步增加流量比, 此时靶面虽然已被反应物完全覆盖, 但激活后的反应气体粒子仍可以进入反应层使反应物 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 中的 C 原子百分进一步提高, 所以靶上所消耗的反应气体粒子速率会继续增加, 如图中曲线 2 所示。当流量比大于临界流量比 F_3 时, 反应物 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 中的 Ge 含量接近零, 接近非晶态碳膜, 此时靶面反应所消耗的反应气体粒子速率达到最大, 靶上的溅射速率也降低到 (非晶) 碳的溅射率 R_c 。

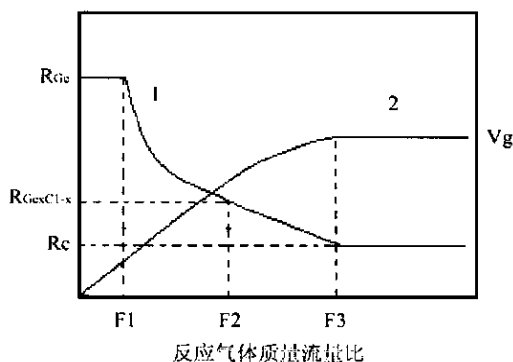


图 4 靶面溅射速率与反应气体粒子消耗速率

Fig. 4 The sputtering rate and reactive gas particles consuming rate on the target

图 5 的曲线 1 是靶面溅射下来的粒子在基片上的沉积速率与气体流量比的关系, 其中 D_{Ge} 是 Ge 原子的沉积速率, $D_{\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}}$ 是 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 的沉积速率, D_c 是碳原子的沉积速率, 同样它应与图 4 中的曲线 1 有相同的形状。而曲线 2 是反应气体粒子参与基片上反应而被消耗的速率与反应气体流量比的关系, 它的变化趋势与图 3 中的曲线 2 有很大的区别。在图 3 中, 流量比从 F_1 增加到 F_2 时, 反应气体粒子的消耗会逐渐降低至零; 在图 5 中, 虽然流量比大于 F_1 时, 从靶上溅射下来的反应物逐渐增多, 金属原子越来越少, 但是基片上激活后的反应气体粒子除了可继续与靶上溅射下来的金属 Ge 原子反应形成 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 外, 也可以进入从靶上溅射下来的 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 中, 进一步提高这些反应物中的碳原子百分比, 所以随着流量比的增加, 基片

附近激活后的反应气体粒子浓度提高, 反应气体粒子的消耗逐渐增加, 当流量比大于临界流量比 F_3 时, 从靶上溅射下来反应物 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 成分已接近非晶态的碳, 而基片反应形成的反应物的成分也接近非晶态的碳。因此, 当流量比大于临界流量比 F_1 时, $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的生长速率并不象一般磁控反应溅射会急剧降低, 而是与曲线 1, 2 之和的变化成正比。实际上, 在图 4 与图 5 中, 当流量比大于 F_3 时, 参与靶面和基片上反应的反应气体粒子是以 PECVD 的方式形成非晶态碳膜, 这一点从薄膜的成分、结构测试中得到证实。

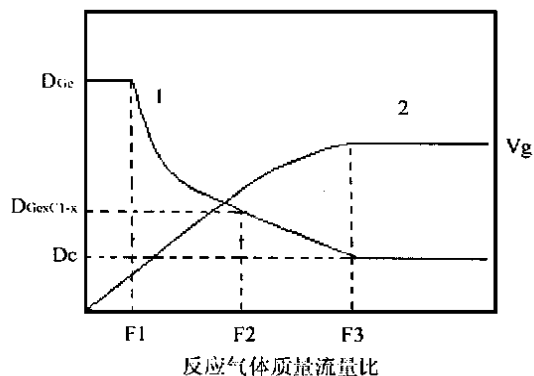


图 5 基片上沉积速率与反应气体粒子消耗速率

Fig. 5 The deposition rate and reactive gas particles consuming rate on the substrate

2.2 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜的 Ge 原子百分比

从前面靶面与基片上的反应气体粒子的行为与输运特征分析可知, Ge 原子百分比可在 100~0 之间变化。图 6 是 $\text{Ge}_x\text{C}_{1-x}$ 薄膜中 Ge 原子的百分比与反应气体流量比的关系, 当流量比为零时, Ge 原子的百分比小于 100, 仍有碳原子存在, 这是薄膜沉积后测试时

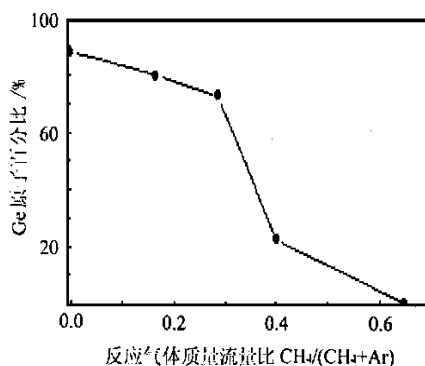


图 6 Ge 原子百分比与 $\text{CH}_4/(\text{CH}_4+\text{Ar})$ 之间的关系

Fig. 6 The germanium atom ratio vs the ratio of $\text{CH}_4/(\text{CH}_4+\text{Ar})$

(下转第 21 页)

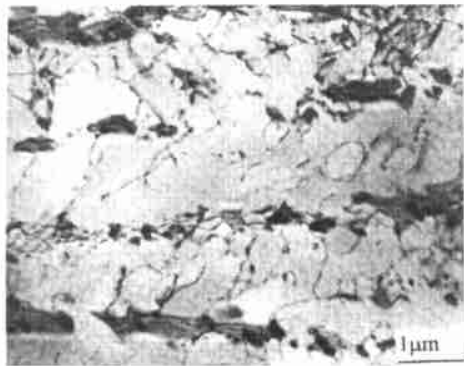
图4 α 片层中的位错形貌

Fig.4 Dislocation behavior in α colonies of
Ti600 alloy after creep

透射电镜观察和电子衍射分析表明: Ti600 合金中有 Y_2O_3 质点存在, 最大粒子尺寸不超过 $1\mu m$, 如图2, 4所示, 稀土的加入吸收基体中的氧, 形成稀土氧化物质点, 分布在 α 基体中的 Y_2O_3 质点阻碍金属的位错滑移, 同样, 分布在 α 片层之间的 Y_2O_3 质点阻碍了晶界的滑移。稀土Y的加入在细化 α 片层的同时也优化了 Ti_5Si_3 粒子的分布, 从而强化合金。况且稀土元素是一种表面活性物质, 不仅可以降低晶核的表面张力, 提高形核几率和形核速率, 而且可以提高晶核的扩散激活能, 降低扩散速率, 从而降低晶核长大的速率, 阻止晶核长大。另外Y夺去一部分对塑性有不良影响的气体杂质(尤其在晶界上), 降低了Al当量浓度, 以强化合金并保持稳定性。

3 结论

(1) 在 $600 \sim 650$ 之间的蠕变条件下, Ti600 合金具有较好的蠕变性能。

(2) Ti600 合金蠕变后, α 相 (Ti_3Al) 和 Ti_5Si_3 粒子明显析出, 阻碍位错移动, 强化合金基体。

(3) Y的加入细化了组织, 使初生 α 片层板条间距缩小, 使 Ti_5Si_3 粒子分布均匀, 提高了合金强度; 净化了合金基体, 使合金的蠕变性能有明显提高。

参考文献

- [1] P. J. Bania. An Advanced Alloy for Elevated Temperature [J]. Journal of Metals, 1988, (3): 20~22
- [2] P A Blenkinsop, D F Neal. High Temperature Titanium Alloys The metallurgical understanding, Development and Achievments of conventional alloys [C]. Proc. 3rd Japan International SAMPE Symposium, Pec. 7-10, 1993, 7~10: 1861~1868
- [3] 洪权, 罗国珍. 中国有色金属学报, 1996, Vol.6 (增刊2): 328
- [4] Zhang Zhenqi, Hong Quan, Luo Guozhen, Yang Guanjun.

- Journal of Aeronautical Materials, 1999, 19 (1): 6~10
- [5] 周彦邦. 铸造高温钛合金的研究 [C]. 第四届全国钛合金论文集, 31~38
- [6] G. P. LI, D. LI, Y. LIU. α Phase in Ti600 Alloy [C]. Titanium '98 Proceedings of Xi'an international Titanium Conference (XITC '98), 1: 446~451
- [7] R.H.Hiltz, Trans. AIME, 1958, 212: P383

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (59871042)

收稿日期: 2000-03-29; 修订日期:

作者简介: 张振祺 (1976-), 男, 助理工程师, 从事高温钛合金的研究工作。联系地址: 西北有色金属研究院钛合金研究所 (710016)

本文编辑: 全宏声

* * * * *

(上接第17页)

受到污染碳影响所致, 当流量比为0.65时, Ge原子的百分比为零, 此时, 反应气体粒子在靶面与基片上是以PECVD的方式形成非晶态碳膜。而反应溅射制备氧化物、氮化物等的金属原子的百分比只能在100与符合化合物计量比的某个常数范围内变化。

3 结论

在磁控反应溅射制备 Ge_xC_{1-x} 薄膜时, 薄膜的沉积速率在靶中毒后并不显著降低, 而且Ge原子百分比可以在很宽的范围内变化。这些不同于一般反应溅射法的特征与所通入的反应气体粒子在靶面与基片上的反应特点有关。这一结论也适用于在反应溅射法中用碳氢气体制备其它类型的碳化物薄膜。

参考文献

- [1] S. Berg et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 1998, 16 (3): 1277
- [2] S. Berg et al. Surface and Coatings Technology, 1989, 39/40, 466
- [3] 王敬义. 薄膜生长理论 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1993: 406
- [4] Hidetoshi Sekiguchi et al. J. Vac. Sci. Technol. A, 1994, 12 (6): 3176
- [5] C. D. Tsilogas et al. Vacuum, 1992, 43 (3): 203
- [6] Z. T. Liu et al. J. Appl. Phys. 1997, 36: 3625
- [7] A. H. Lettington et al. Proc SPIE, 1112: 156
- [8] 田民波, 刘德令等编译. 薄膜科学与技术手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991, 416

基金项目: 航空科学基金资助项目 (93G53120); 陕西省自然科学基金资助项目 (99C29)

收稿日期: 1999-10-23

作者简介: 宋建全 (1973-), 男, 四川省阆中市人, 现为西北工业大学材料学院在读博士生, 研究方向为薄膜材料的制备及其计算机模拟。联系地址: 西北工业大学72号信箱 (710072)

本文编辑: 杨雪