

准分子激光诱导沉积锰和钨薄膜

徐 捷 吕新明 楼祺洪

(中国科学院上海光机所, 201800)

摘要: 用波长为 308 nm XeCl 准分子激光辐射光解羰基锰二聚物 $Mn_2(CO)_{10}$ 和羰基钨 $W(CO)_6$ 沉积锰和钨薄膜, 研究了实验参量与薄膜特性之间的关系。

关键词: 激光化学气相沉积

Excimer laser-induced deposition of manganese and tungsten thin film

Xu Jie, Lü Xinming, Lou Qihong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract: We report here in the deposition of manganese and tungsten thin films by 308nm XeCl excimer laser induced photolysis of manganese pentacarbonyl dimer $Mn_2(CO)_{10}$ and tungsten hexacarbonyls $W(CO)_6$, respectively. The dependence of the features of the thin film on the experimental parameters has been studied.

Key words: laser chemical vapour deposition (LCVD)

一、引 言

有关激光诱导化学气相沉积 (LCVD) 的研究是近年来科学家十分关注的课题, 这不仅是由于它开拓了激光与物质相互作用研究的又一分支, 同时, 其独特的优越性为激光在微电子加工领域的应用展示了广阔的前景。已有许多文献报道了用这种方法沉积金属、半导体、绝缘体以及超导薄膜^[1~3]。

本文报道了我们用 XeCl 准分子激光 (308 nm) 辐射光解羰基锰二聚物 $Mn_2(CO)_{10}$ 和羰基钨 $W(CO)_6$ 在石英和玻璃基底上沉积 Mn 和 W 薄膜的实验研究。准分子激光器作为 LCVD 的诱导光源, 与其它类型的激光器相比, 有其特有的优越之处。首先, 紫外高功率的激光辐射可使许多金属有机化合物分解, 包括那些在室温下蒸气压小于 0.1 Torr 的化合物, 从而实现光化学沉积; 其次, 如果将 UV 波长激光聚焦到衍射极限斑点, 可使沉积薄膜达到亚微米的高分辨率, 这对于高密度的微电子器件加工无疑是十分重要的。同时, 准分子激光输出横场分布通常有大量的横模存在, 这将减少了干涉效应, 从使膜层均匀角度而言, 反而是有利的。

我们用聚焦的紫外激光 LOVD 方法, 沉积出具有金属光泽的 Mn 和 W 薄膜, 用扫描电镜 (SEM) 测定和分析了膜层的微观形貌和成份, 并对有关的物理化学过程进行了初步的讨论。

二、基本原理

用激光诱导化学反应沉积金属膜的基本原理是将石英或玻璃基片置于含有金属有机化合物的真空反应室内, 用聚焦的准分子激光照射基片, 使周围分子

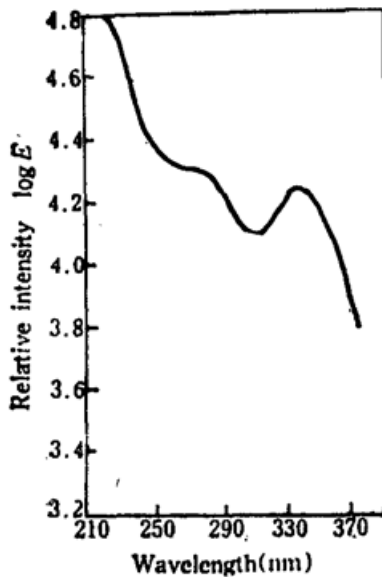


Fig. 1 Absorption spectrum for manganese pentacarbonyl dimer

激活后分解出金属原子, 并在基底上沉积成膜。分子的分解通常包含有热解和光解两种机构。为了沉积 Mn 膜所用的施主分子 $Mn_2(CO)_{10}$ 在紫外谱区显示出强的吸收, 因此准分子紫外激光的使用使这种分子被光分解成为可能。图 1 示出用记录式分光光度计测得的 $Mn_2(CO)_{10}$ 在 210~370 nm 范围的吸收谱^[4]。分子在吸收紫外光子的同时伴随有电子跃迁, 并分解出金属原子。有几种不同的情况导致光分解, 一种可能是被激发的电子态位能曲线是不稳定的, 使分子分解; 另一种是分子的电子激发态是稳定的, 但由于激光光子能量已经高于分子的连续能级, 足以使金属-碳基键断开而分解; 还有更复杂的位能曲线交叉致使分解的过程。激光辐射被基底材料吸收, 导致表面瞬时温度的升高, 周围的分子也会由于热效应而分解。分解出的金属原子在基片上沉积成膜的速率以及膜层特性与激光工作参数以及基底材料表面参数等都有密切的关系。

对于我们实验所用的 $W(CO)_6$, 在它的电子谱中, 有二个强的吸收带, 它们来自 $^1A_{1g}-^1T_{1u}$ ^[1] 和 $^1A_{1g}-^1T_{1u}$ ^[2] 跃迁, 相应的宽带吸收最大值分别位于 285.7 nm 和 227.2 nm。当 $W(CO)_6$ 分子吸收紫外光子之后, 会分解为 $W(CO)_x$ 和 $(6-x)CO$ 粒子, 这一过程相继发生, 直至 x 值为 0, 使分解的纯钨附着在基底材料表面上形成钨薄膜。

三、实验装置

沉积实验是在一个用 Pyrex 玻璃制成的反应室内进行的, 图 2 给出实验装置示意图。一台脉冲 XeCl 准分子激光器用做辐射光源, 波长 308 nm, 在 10 Hz 重复频率下工作, 其脉冲宽度约为 40 ns, 输出光斑为 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 的矩形截面。考虑到输出光束横场能量分布的非均匀性, 用一个直径为 10~20 mm 的可变光阑取激光光束的中心部分, 然后经过一个焦距为 20 cm 的石英透镜聚焦进入反应室。反应室封以石英入射窗口, 在一侧连接一个玻璃管, 放置 $Mn_2(CO)_{10}$ 样品。用磨口使侧管与主体管连接。另一侧与金属高真空机组连接。在沉积实验开始之前, 反应室要保持在 10^{-4} Torr 的真空度。室内用一个金属环支撑石英或玻璃基板。激光输出能量在未经光阑时测得可在 100 mJ 和 200 mJ 之间变化。聚焦光束垂直入射到基片上, 为防止聚焦的激光能量使基片破坏, 基片必须放置在远离焦点至少 20 mm 的位置上。全

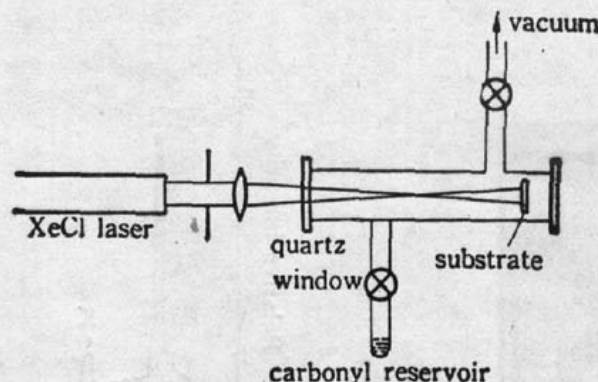


Fig. 2 Experimental arrangement for Mn film deposition

部沉积实验都是在静态的条件下进行的。

四、锰膜的沉积

在准分子紫外激光聚焦进入反应室后,在室内的光路上可清晰地观察到蓝色荧光,这是由于激光使 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 分子发生的电子跃迁随后产生的荧光。与此同时,在基片上的激光照射区,逐渐形成了有光泽的 Mn 金属膜。用直径 16 mm 的光阑限孔,在光阑后测得的激光能量为 ~ 50 mJ。改变激光照射时间,从 5 min 增加到 40 min,实验表明,在其它条件相同的情况下,薄层的厚度仅与激光脉冲数目有关,而与重复频率无关。为了增加蒸气压,提高沉积速率,将样品室加温近 40°C ,效果十分明显。图 2 给出用 Leitz 大视场反射式显微镜测得的 Mn 膜层全貌图。在膜层上面有较明显的等间隔非均匀分布。我们认为这与准分子激光器采用针状紫外光预电离有关,这将在以后实验中做进一步的判别。用 Amray 扫描电镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (OEX) 观察了膜层微观形貌并分析了成份。图 4 示出用 30 kV 高能电子束,二次电子成像拍下的 5000 倍 Mn 膜微观结构,可以看出有一些晶态颗粒形成。为了确认 Mn 膜的沉积,在放大 300 倍,采样 200 s 的条件下,记录了沉积膜的 X 射线能谱,如图 5 所示。在 5.94 keV 和 6.41 keV 处出现的二个峰分别属于 Mn 的 K_α 系和 K_β 系。除 Mn 元素外,同时显示出 K_α 玻动基底材料的 Si 和 K 元素。由于高能电子束穿过薄膜进入基底材料,所以玻璃成份呈现出较高的相对强度。在没有薄膜处的基底分析结果只出现 Si 和 K 元素, Mn 峰消失。

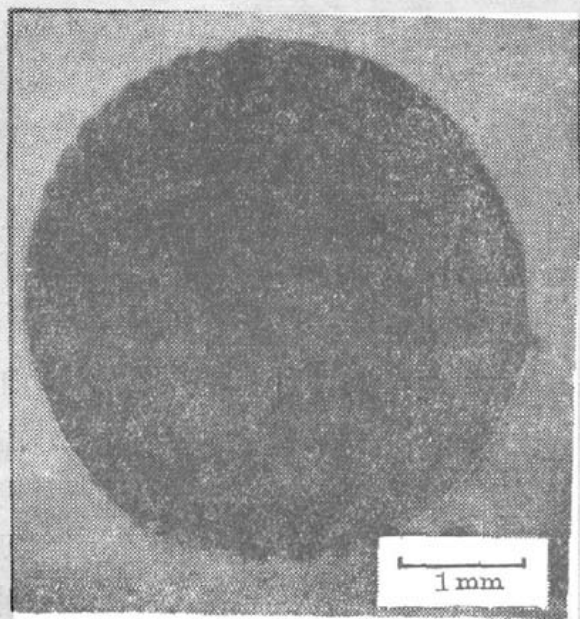


Fig. 3 Mn film morphology on glass substrate

用 He-Ne 激光器测量沉积 40 min 的 Mn 薄膜在 632.8 nm 的透射率为 $\sim 50\%$ 。我们比较了在石英和玻璃基片上的沉积实验。结果表明,在玻璃基片上的沉积速率比石英基片要快。

整个实验过程中,基片位置离透镜焦点距离 20 mm。如果更接近焦点,最初沉积的膜易于



Fi 4 Scanning electron micrograph
of Mn film (magnification 5000 \times)

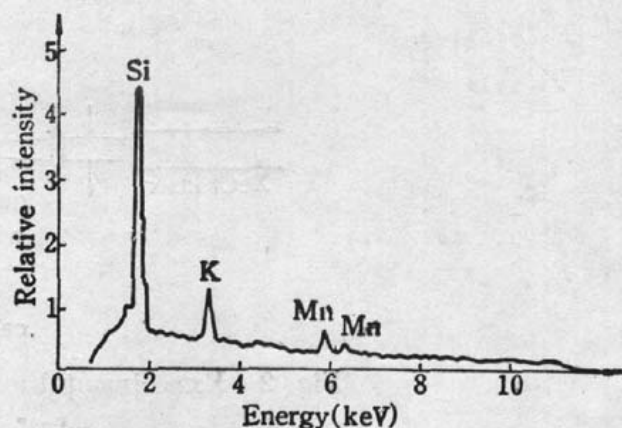


Fig. 5 X-ray spectrum for Mn film on glass
substrate

$K_{\alpha}(\text{Mn}): 5.94 \text{ keV}$, $K_{\beta}(\text{Mn}): 6.41 \text{ keV}$

被强聚焦的光束消融,甚至破坏基片表面。我们做过改变基片位置的实验,用光学显微镜可明显地观察到薄膜中心区的破损。

用激光沉积的金属膜有非常好的附着性,用力擦抹也难以去除,这是用常规方法蒸镀的金属膜所无法比拟的。

五、钨膜的沉积

我们用上节的方法沉积钨膜,在沉积中我们采用增加沉积时间的方法获得了均匀的膜层。

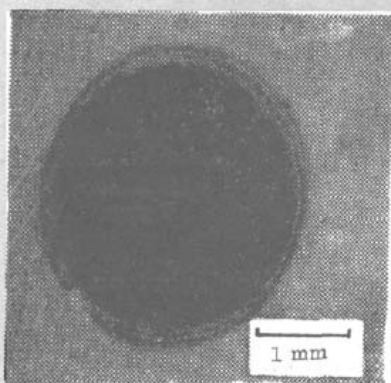


Fig. 6 W film
morphology on
glass substrate

图6是在 K_0 玻璃基板上沉积5 min得到的钨薄膜全貌图。此时激光脉冲能量为50 mJ。膜层在632.8 nm下的反射率高达50%,用光学显微镜测得膜层厚度为120 nm。

为了研究薄膜厚度与沉积时间的关系,我们在一块 $\phi 35 \text{ mm}$ 的玻璃基片上,在同样的激光能量条件下(用 $\phi 20 \text{ mm}$ 的光阑,激光能量为 $\sim 80 \text{ mJ}$),沉积时间由0.5 min增加到10 min,制备了一组厚度不同的薄膜。用He-Ne激光器测量近垂直入射时的薄膜反射率和透射率随沉积时间的变化曲线示于图7。

测量了这一组薄膜厚度与沉积时间的关系,如图8所示。图7和图8曲线表明,在最初沉积的短时间内,薄膜快速增长,而后渐渐变慢。这也许与激光对初始膜层上W原子的消融和再沉积有关。

对钨膜进行X射线能谱仪测量得到能量为8.4 keV和9.7 keV的二条谱线,它们分别属于钨原子的 L_{α} 和 L_{β} 系峰,谱结构类似于图5中的锰谱。

激光功率密度对于膜的质量有很大的影响,用50 mJ激光分别聚焦在 $\phi 3 \text{ mm}$ 和 $\phi 7 \text{ mm}$ 区域内,前者有很亮的镜面,后者膜面没有光泽。图9给出二者的扫描电镜(SEM)照片。图9(a)显示出十分微小的钨原子颗粒,图9(b)的颗粒较大,显不均匀。由此可见,适当的高能量密度有助于产生高质量的薄膜。

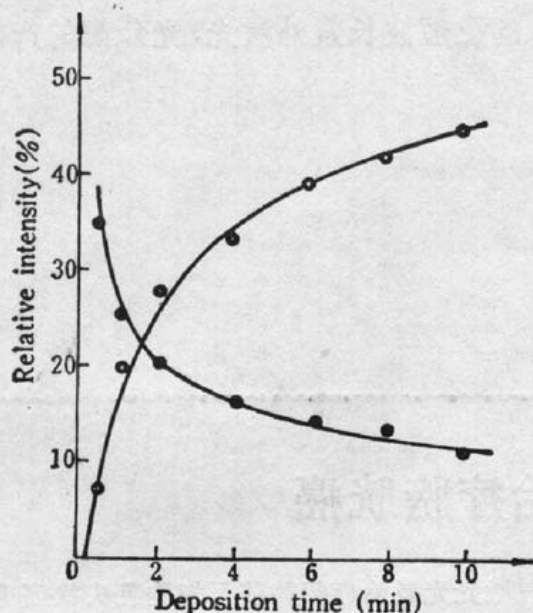


Fig. 7 Deposition time dependence of reflectance and transmittivity for W film.

(○: reflectance ●: transmittivity)

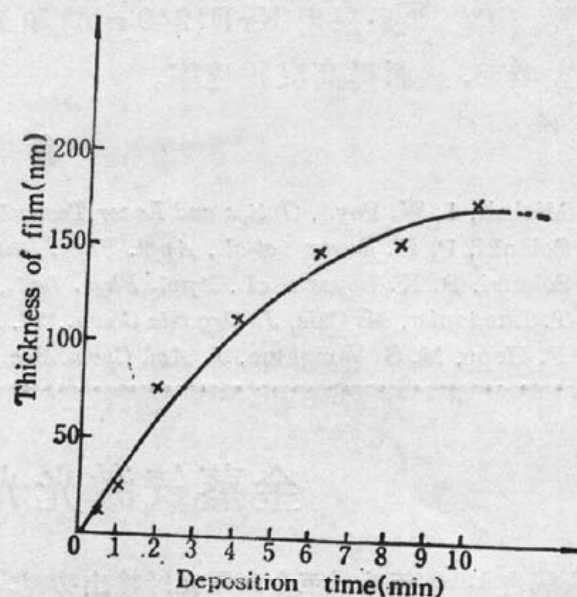


Fig. 8 Deposition time dependence of W film thickness

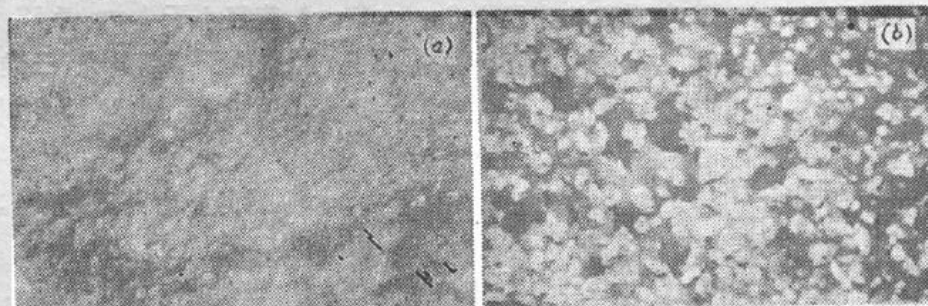


Fig. 9 Scanning electron micrograph of W film magnification 5000 \times , laser energy: 50mJ

(a) 3 mm film; (b) 7 mm film

四、讨 论

用准分子激光沉积 Mn 膜的实验研究证实了 LOVD 方法与传统的方法不同。这种沉积过程是一个激光诱导化学分解反应的过程;只有在基片上激光照射区才能产生沉积,因此易于得到局域的膜层,并改变位置;而膜厚度由激光脉冲的数目和能量决定。

实验表明,在玻璃基底上比石英容易沉积 Mn 膜,这说明了除激光光分解 $Mn_2(CO)_{10}$ 分子的作用之外,同时有热分解过程。因为石英材料对 308 nm 波长而言几乎是透明的,而玻璃材料会吸收大部分激光能量。

可能有两个原因促使由 $Mn_2(CO)_{10}$ 沉积 Mn 的速率比用六羰基金属化合物 $M(CO)_6$ ($M = W, Mo, Cr$) 沉积金属膜缓慢。从光解过程来说, $M(CO)_6$ 分子在吸收光后,金属-羰基键逐级被打破,分解成 $M(CO)_x + (6-x)CO$ 。而 $Mn_2(CO)_{10}$ 在室温条件下光激发时, Mn-Mn 键打开是首要的^[5], 即 $Mn_2(CO)_{10} \xrightarrow{h\nu} 2 Mn(CO)_5$, 仅当在 77 K 的低温条件下,才优先打开 Mn-CO 键, $Mn_2(CO)_{10} \xrightarrow{h\nu} Mn_2(CO)_9 + CO$ 。从 $Mn_2(CO)_{10}$ 分解出 Mn 原子需要同时打开谱来看, Mn-Mn 和 Mn-CO 键,这要求更多的激光能量。另一个原因是 $M(CO)_6$ 分子在室温条件下,有较高的蒸气压 (0.1~0.3 Torr) 无论对光解和热解沉积来说,这都是提高沉积速率

的重要因素。如果采用 KrF(249 nm) 和 ArF(193 nm) 的更短波长紫外激光, 光分解的产额会大大增加, 从而提高沉积速率。

参 考 文 献

- 1 P. Micheli, I. W. Boyd, *Optics and Laser Technology*, **19**, 19(1987)
- 2 R. Solanki, P. K. Boyer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 1048(1982)
- 3 R. Solanki, P. K. Boyer *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 572(1981)
- 4 R. T. Lundquist, M. Cais, *J. Organic Chem.*, **27**, 1167(1962)
- 5 A. F. Hepp, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5934(1983)

金蒸气激光光敏疗法治疗膀胱癌

我院自 1989 年 6 月至今应用光纤输出功率大于 2 W 的金蒸气激光光敏治疗膀胱移行细胞乳头状癌患者 20 例、85 只肿瘤, 获得一定疗效。

本组 20 例、85 只肿瘤, 均为以往曾多次进行膀胱部分切除、膀胱内电切、电灼、Nd:YAG 激光治疗、丝裂霉素灌注、热水疗法、卡介苗治疗后反复出现再生病灶的病员, 有的治疗后 2~3 月即有再生肿瘤出现。年令最小 44 岁, 最大 81 岁。男 17 例, 女 3 例。肿瘤面积从直径 0.2~4×6 cm², 直径小于 1 cm 者 53 只, 1~2 cm 者 21 只, 大于 2 cm 者 11 只。有蒂菜花状肿瘤 73 只, 地毯状肿瘤 12 只。肿瘤位于颈部 9 只, 三角区 4 只, 侧壁 15 只, 三角后区 53 只, 顶部 4 只。病理检查均为膀胱移行细胞乳头状癌。B 超定期: T₁ 期 13 例, T₂ 期 5 例, T₂~T₃ 期 2 例。

1. 光敏药物血卟啉使用 YHPD, 术前 48 h 按每公斤体重 5 mg 剂量静脉给药, 照光前 2~4 h 再按每公斤体重 2.5 mg 作 YHPD 膀胱内药物灌注, 保留 2~3 h, 以增加肿瘤处药物浓度。

2. 使用波长 628nm、2~2.5W 平均功率脉冲式金蒸气激光(6~9kHz, 脉宽 20~50 μs, 脉冲能量 0.5 mJ), 通过球型或柱型弥散光纤传输, 经 Storz 膀胱镜插管孔照射肿瘤及整个膀胱壁, 光纤输出端距肿瘤 0.5~1.5 cm, 功率密度 636.9~70.77 mW/cm² 左右, 每光斑照射 20~30 min, 按肿瘤分布范围, 每次照射 1~3 光斑, 肿瘤较大者二周后再重复给药, 照光一次, 术后每 2~3 周复查膀胱镜一次, 1~2 月后肿瘤基底仍有活力者, 再重复治疗 1~2 次。本组治疗一次 4 例, 2 次 9 例, 3 次 3 例, 4 次 4 例。部分直径大于 2 cm 的较大肿瘤, 术前先作膀胱内电切(5 例次)或 Nd:YAG 激光治疗(6 例次), 然后再进行 P.D.T. 治疗, 以弥补治疗的深度不够。另治疗前后取活检作病理及电镜检查。本组 P.D.T. 治疗均在局麻下进行。

3. 术后膀胱镜复查可见肿瘤呈白色或灰褐色变性, 肿瘤失去活力, 4~6 周坏死组织开始脱落, 6~12 周(个别 4~6 周)肿瘤消失, 正常粘膜愈合, 局部留苍白区。未出现术后大出血、膀胱穿孔、尿道狭窄、输尿管开口闭塞等并发症。一般坏死组织脱落时可有少量血尿, 经用安络血等止血剂处理即可消失。另照光后可出现不同程度的膀胱刺激症状, 经口服地塞米松每天 4~6 片后即可渐消失。疗效见下表。

St ging	Cases	Cured	Good effect	Improved	Not certain	Regenerate
T ₁	13	11	0	0	2	2
T ₂	5	1	4	0	0	0
T ₂ -T ₃	2	0	1	1	0	0
Total	20	12(67%)	5(28%)	1(5%)	2	2(17%)

12 例近期痊愈病例, 随访 4~15 月, 仅 2 例(1 例 3 月后, 1 例 9 月后)有肿瘤再生, 再生率 17%。

总之, 大功率金蒸气激光光敏疗法是治疗膀胱癌的有效疗法之一, 且能降低肿瘤复发及再生率, 尤其适合于治疗 T₁、T₂ 早期多发性及地毯状肿瘤。

(上海第二医科大学附属仁济医院激光室 朱 菁 张慧国 陆美娥; 泌尿外科 戴胜国 江鱼 吴家骏

收稿日期: 1990 年 12 月 14 日)