

反应溅射 TiO_2 薄膜

王明利 范正修

(中国科学院上海光机所薄膜技术中心, 上海 201800)

提要 报道了反应溅射沉积 TiO_2 薄膜, 得到 TiO_2 薄膜的特性如沉积速率、透射率、导电性能、吸收系数等与反应气体的流量、溅射功率有关。通过控制氧气的流量, 得到具有良好导电性能和一定吸收的特殊性能的 TiO_2 薄膜。

关键词 反应溅射, TiO_2 薄膜

1 引 言

反应磁控溅射广泛地应用于制备各种氧化物、氮化物和碳化物。在通入氧气、氮气等反应气体, 溅射金属材料, 得到所需的化合物薄膜已经有很多报道^[1]。反应溅射薄膜, 反应条件对薄膜的性能影响是十分复杂的, 反应溅射 TiO_2 薄膜过去有通过充入 CCl_4 , CF_4 气体来提高反应溅射 TiO_2 薄膜沉积速率的报道^[2,3], 本文将报道通过控制氧气的流量制备出有特殊功能的 TiO_2 薄膜。

TiO_2 薄膜具有广泛的应用, 不同结构的 TiO_2 薄膜具有不同的应用, 高密度、低吸收的 TiO_2 薄膜是一种良好的抗激光薄膜。良好致密性的 TiO_2 薄膜是一种抗菌薄膜和保护薄膜, 特殊结构的 TiO_2 薄膜还可以用作气敏薄膜和光敏薄膜^[4]。当 TiO_2 薄膜是不完全化学成份比时, TiO_2 薄膜还是一种光电薄膜。本文报道 TiO_2 薄膜在可见光具有一定吸收, 紫外有很大吸收并且具有良好的导电性能, 可用来制备显示器件防护屏。

2 实 验

反应溅射 TiO_2 薄膜, 向真空室中充入反应气体氧气和溅射气体氩气, 溅射金属 Ti 靶。使用的设备为直流高频磁控溅射镀膜机, 溅射频率为 13.56 MHz, 靶与基底的距离为 100 mm, 靶的直径为 100 mm, 厚为 3 mm。基底为厚度 2 mm 的 K9 玻璃, 基底的温度为室温, 薄膜的厚度和沉积速率用石英晶体监控仪监控。氧气的流量通过气体流量控制仪控制, 溅射时的工作气压为 2 Pa。用 Perkin-Elmer 光谱仪测量光谱曲线, 用四探针法测量薄膜的面电阻。

3 反应溅射模型

薄膜的形成, 由于溅射气体的离子轰击靶材 Ti, Ti 被溅射到达基底表面。Ti 在基底表面与

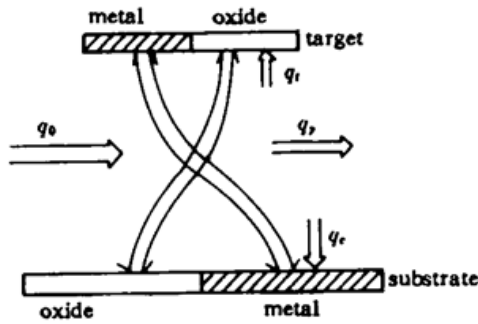


Fig. 1 Schematic of the reactive sputtering system

反应气体氧气发生氧化反应,变成 TiO_2 , TiO , 随着沉积时间的增加到达基底的 Ti 联成一片连续的薄膜,随着反应气体浓度的不同薄膜的成份不同。为了清楚了解反应溅射特性,我们将引入反应溅射模型,图 1 为反应溅射示意图,图中的基底和靶是指反应溅射过程中的表面状态。

当反应气体以一定流量流入真空室,将与金属原子发生氧化反应,反应过程主要在两个区域进行,一是靶表面,二是基底表面,由于 Ti 离子在真空的运行时间很短,所以此过程中的氧化反应可以忽略,当反应溅射处于平衡时,进入反应气体的总量等于泵抽出的量与反应量的总和,即 $q_0 = q_t + q_c + q_r$,其中 q_t 为靶表面反应所需的气体量, q_c 为溅射过程中基底表面金属 Ti 反应所需的气体量, q_r 为通过泵抽出的气体量。当 q_t 和 q_c 保持一恒定值时,表明反应溅射的沉积速率处于稳定状态。一般认为,在真空室最容易与反应气体发生反应的是基底表面的金属 Ti。由于基底表面的金属离子暴露在反应气体中的时间最长,靶表面的金属 Ti 离子由于氩离子的不断轰击,使得反应气体分子不能与金属 Ti 接触。所以,可以认为在较高的氧压条件下,靶表面的金属 Ti 离子才能被氧化。当靶表面被氧化后,溅射就变成了对氧化物的溅射,由于氧化物的粒子相对于金属粒子比较大,所以氧化物的溅射速率要低。我们认为反应溅射薄膜可以分为三种情况:1 是金属型,即当反应气体的流量很小时,基底表面的金属都来不及氧化,2 是化合物型,基底表面的金属被完全氧化,3 是基底表面的金属部分被氧化。

4 结果与分析

由于 TiO_2 薄膜的不完全氧化,使得到的薄膜为 TiO_2 , TiO , 通过氧气的不足掺有金属离子使其具有高的载流子浓度,使薄膜具有良好的导电性^[5]。为了使 TiO_2 薄膜具有良好的导电特性和一定的吸收,所以我们需要寻找 TiO_2 薄膜的不完全氧化条件。

图 2 为氧气流量(cm^3/min , $25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm , 简称 SCCM)与沉积速率关系的实验结果。

从曲线上可以看出,反应气体流量与沉积速率呈一台阶型曲线,曲线的 AC 段随 O_2 流量的增加,沉积速率逐渐减少,当氧气流量增加到一定值时,沉积速率有一个跳跃式的变化,变到 E 点, E 点后随着气体流量的增加沉积速率逐渐减少,当氧气的流量由小变大时,曲线 FD 段随氧气的流量逐渐减少,沉积速率有比较少的增加,当氧气减少到一定值时,即到 D 点,沉积速率有一突然增加,即从 D 点跳跃到 B 点。从曲线上我们可以发现氧气流量从大到小和从小到大所对应的溅射速率有一段区域不重合,我们认为这是由于氧气流量在这个范围内靶的表面部分氧化的量不相同。实验的结果表明:AB 段为金属 Ti 薄膜,BC 段和 DE 段为 Ti 和 TiO_2 薄膜的混合物,EF 段为 TiO_2 薄膜,所以要得到不完全氧化的 TiO_2 薄膜,即要调节氧气的流量使薄膜的沉积在 BC 与 DE 的区域内,从实验过程的辉光

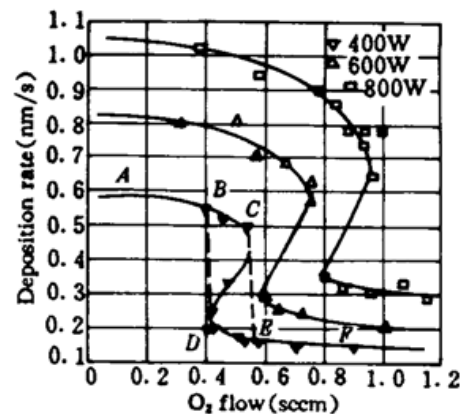


Fig. 2 Deposition rate of TiO_2 film vs the flow of the O_2 gas

颜色看, AB 段的辉光为紫色, EF 段为黄白色, BC 与 DE 区域为淡紫色。

图 3 为不同功率条件下得到的 TiO₂ 薄膜的光谱曲线, 氧气的流量为 0.6 sccm, TiO₂ 薄膜的厚度为 120 nm, 表明功率在 600 W 时, TiO₂ 薄膜有一定的吸收, 说明 TiO₂ 薄膜中含有 Ti 和 TiO 等不完全氧化物, 而功率在 400 W 时, TiO₂ 薄膜具有良好的透明性。

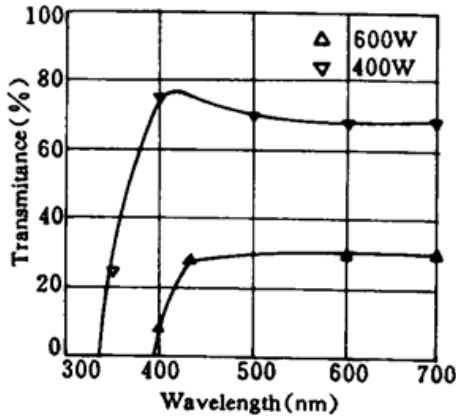


Fig. 3 The transmittance spectra of two TiO₂ films generated with different sputtering powers

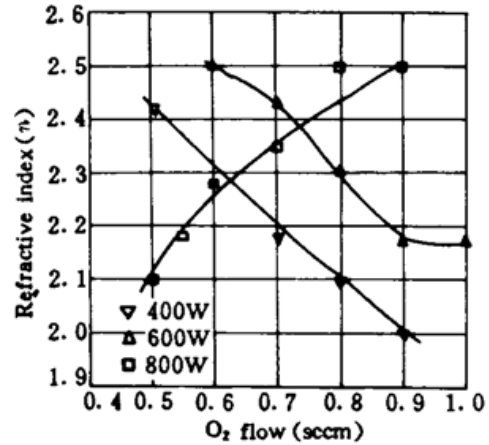


Fig. 4 The influence of the oxygen flow on the refractive index

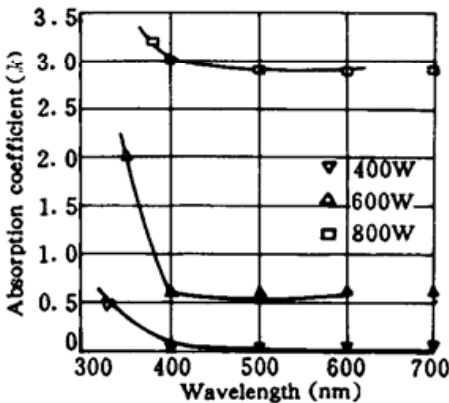


Fig. 5 The effect of the sputtering power on absorption coefficient

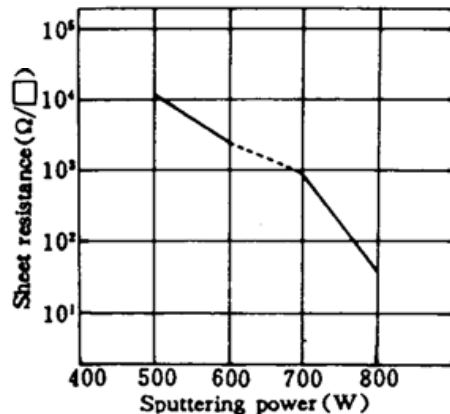


Fig. 6 The influence of the sputtering power on conductivity

图 4 为不同功率条件下氧气流量与折射率的关系。图 5 为功率与吸收的关系, 氧气的流量为 0.6 sccm。图 6 为导电性能与功率的关系, 氧气的流量为 0.6 sccm。

我们在功率为 600W, 氧气流量为 0.6 sccm 的条件下, 得到 TiO₂ 薄膜的面电阻值为 2500 Ω/□, 可见区的透过率为 30%, 紫外区域的透过率很小, 光谱曲线如图 7 所示。

反应溅射 TiO₂ 薄膜, 反应条件对薄膜的结构和性能的影响是十分复杂的。特别是反应气体氧气的流量与沉积速率的关系, 当反应溅射由金属到化合物过渡时, 流量的由大到小和由小到大所对应的溅

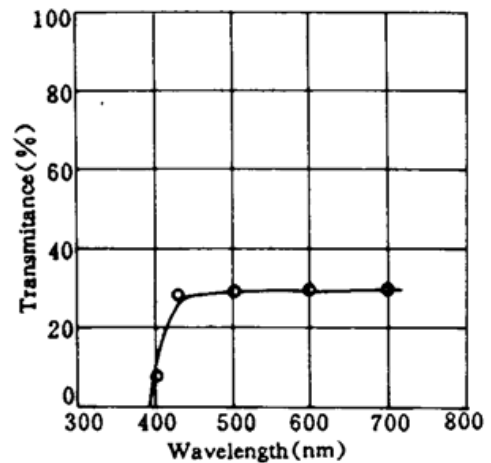


Fig. 7 The transmittance spectrum of a TiO₂ film. The sputtering power is 600 W, and the oxygen flow is 0.6 sccm

射速率是不重合的。我们认为这是由于氧气对靶表面氧化所造成的,当氧气流量由大到小时靶表面由氧化到不氧化,反之靶表面是由不氧化到氧化的过程。不同的氧气流量条件下,将得到不同成份的薄膜,当氧气的流量比较大时,如 0.6 sccm(功率为 400 W),得到完全化学成份比的 TiO_2 薄膜,但它失去导电特性。当氧气的流量比较小时,如 0.2 sccm,薄膜具有很大的吸收,薄膜中含有大量的金属 Ti,而 TiO_2 的成份很少。

5 总 结

反应溅射 TiO_2 薄膜,溅射条件与薄膜的特性有十分复杂的关系。要得到具有导电性能和一定量的吸收,必须考虑反应溅射的基本特性。在控制氧气的流量时,要根据反应溅射由金属到化合物过渡时的特点,进行精确控制,根据功率的大小选择反应氧气的流量。在反应溅射沉积过程中,反应气体的流量控制是沉积速率的关键因素。

参 考 文 献

- 1 Michael A. Russak, Christopher V. Jaheres. Reactive magnetron sputtering Zirconium Oxide and Zirconium Silicon Oxide thin films. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1989, **A3**(7): 1248~1253
- 2 S. S. Nandra. High-rate sputter deposition of SiO_2 and TiO_2 films for optical applications. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A4**(7): 3175~3185
- 3 Randall. Ross. Deposition by etching-enhanced reactive sputtering; A new high-rate deposition method for SiO_2 and TiO_2 . *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **A4**(7): 3175~3178
- 4 崔大付, 韩泾鸿. 信息领域中薄膜传感技术. *薄膜科学与技术*, 1994, **7**(4): 273~280
- 5 王明利, 范正修. 在未加热基底上反应共溅 ITO 薄膜的光电特性. *光电工程*, 1994, **21**(4): 52~57

Reactive Sputtering TiO_2 Films

Wang Mingli Fan Zhengxiu

(*Film Technology Center, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,*
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract This paper reports the reactive sputtering TiO_2 films. The experimental results indicated that the properties of the TiO_2 films such as the deposition rate, transmittance, conductivity and absorption coefficient depend on the flow of the reactive gas and sputtering power. By controlling the flow of the O_2 gas, we have produced TiO_2 films characteristic of good conductivity and certain absorption.

Key words reactive sputtering, TiO_2 film