

大面积激光化学沉积的 WO_3 膜层的特性

沈光平 周政卓 邱明新
(上海市激光技术研究所)

提 要

本文报道了首次用 XeCl 准分子激光器大面积地沉积 WO_3 膜层,膜层面积为 1cm^2 ,沉积速率为 $41\text{\AA}/\text{pulse}$,并测量了膜层的组分,电阻率等特性。

激光化学沉积作为一种新的研究手段,在微电子学,光波导和集成光学方面有着很重要的应用价值。目前,沉积膜层有多种方法,但这些方法有不足之处。

最近,有人用(LCD)方法,大面积地沉积了 SiO_2 、 Al_2O_3 和 ZnO 等氧化物膜层^[1~3]。其膜层质量、沉积速率都要比传统的镀膜方法得到的好,且沉积速率高。非晶态的 WO_3 膜层是一种电致显色材料^[4],其特性为:在一定温度下,当外界施加电场或有电流通过时,它的光谱吸收带便会随着电场强度或电流的大小而变化,显示出不同的颜色。许多电致显色材料一般都只能在高温下工作,而非晶态的 WO_3 膜层在室温时就能工作。因此沉积非晶态的 WO_3 膜层是很有意义的。本文报道用激光化学方法沉积的 WO_3 膜层。膜层是宽 4mm 、长 25mm 的矩形,沉积速率达 $41\text{\AA}/\text{pulse}$,并测量了膜层的组分,电阻率等物理特性。

实验使用的工作气体是 $W(CO)_6$ 和 NO_2 分子。实验测量了 $W(CO)_6$ 分子的吸收谱,如图1所示,吸收池中 $W(CO)_6$ 分子浓度为 $7.72 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$,吸收池长度为 1cm 。分光光度计吸收曲线给出在 254nm 处和 290nm 处各有一个强的吸收峰,从测量曲线求得在波长 308nm 处 $W(CO)_6$ 分子的吸收截面为 $3.73 \times 10^{-17}\text{cm}^2$ 。

用紫外光照射 NO_2 分子, NO_2 分子吸收光子后便会分解成一个 NO 分子和一个初生的氧原子^[5],即有过程:



$NO-O$ 的键能为 3.12eV ,对应的光波波长为 397.7nm 。小于 360nm 时, NO_2 分子的光分解产率为 1; 大于 360nm 时,光分解产率迅速下降,荧光产率迅速增加,直到 390nm 时达到 1,大于 340nm 时,荧光产率保持不变。

实验装置见图2所示。光源1是 XeCl 准分子激光器,输出光波长为 308nm ,脉冲能量为 100mJ ,脉宽为 10ns ,重复频率为 2Hz 。气室7为长 45mm 、直径 22mm 的圆柱,器壁是玻璃材料,有一个加热夹层,用恒定温度的水在夹层中流过,使气室保持恒定的温度,以

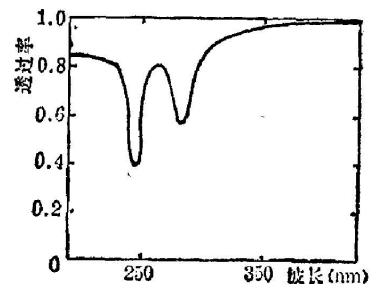
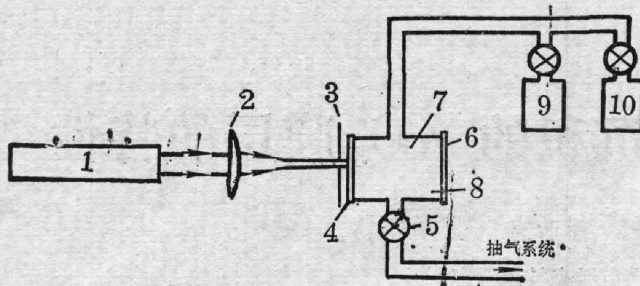
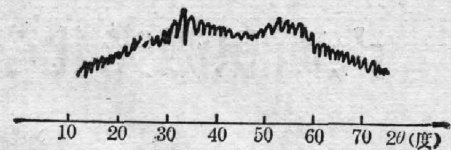


图1 $W(CO)_6$ 的透过率曲线
Fig. 1 Transmittance curve of $W(CO)_6$

图2 沉积 WO_3 膜层的装置图Fig. 2 Arrangement for depositing WO_3 film图3 WO_3 膜层的 X 线衍射谱Fig. 3 X-ray diffraction spectra of WO_3 film

控制工作物质的蒸气压。

实验时,气室内放置 $\text{W}(\text{CO})_6$ 粉末 8,抽真空至 10^{-3} Torr。然后充以 NO_2 气 9 和 Ne 气 10,两者气压分别为 10 Torr 及 700 Torr。用恒温控制器使气室温度保持在 50°C ,这时 $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子蒸发,气压为 0.35 Torr。激光束经一石英柱透镜 2 会聚后,经光阑 3 垂直入射到石英基片 4 上。柱透镜的焦距为 45 mm,光照区域为 4×25 mm 的矩形。在 308 nm 波长的脉冲光照射下,基片上出现了沉积膜层,呈浅黄色。图中 6 为石英窗,5 为活塞。

用 X 光衍射仪分析,其衍射谱无明显峰值出现,这说明膜层是非晶态的,如图 3 所示。

经 X 光电子能谱仪(XPS)分析,膜层中钨原子的 $4f_{7/2}$ 价态电子结合能为 35.6 eV,标准 WO_3 样品(光谱纯)的钨原子 $4f_{7/2}$ 价态电子结合能为 35.7 eV。两者的结果基本一致,可以确定沉积膜层成分中的氧化钨是 WO_3 。

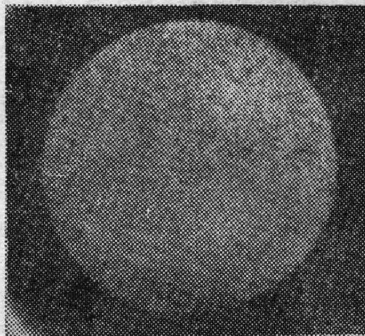
图4 沉积的 WO_3 膜层照片Fig. 4 Photo of deposited WO_3 film (Nomarski microscope $400\times$)

图 4 是在 Nomarski 显微镜下拍摄的 WO_3 膜层的照片,放大倍数为 400。膜层与石英基片粘附得牢固,用刀片也不易刮去。输出光波长为 308 nm,脉冲能量为 100 mJ,气室温度 50°C 。

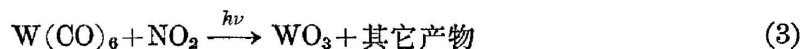
用测厚仪测量,膜层厚度为 $3.0\ \mu\text{m}$ 。沉积过程中入射的脉冲数目共 728 个,算得平均沉积速率为 $41\ \text{\AA}/\text{pulse}$ 。以每秒钟两个脉冲计算,一秒钟内的平均沉积速率为 $82\ \text{\AA}/\text{pulse}$,比真空镀膜方法得到的蒸发速率 $25\sim 30\ \text{\AA}/\text{sec}^{[6]}$ 高许多。

在膜层上划出一块 1.72×1.16 mm 的矩形区域,用一个欧姆表测得两端的电阻值为 $10^9\ \Omega$ 量级,经计算膜层的电阻率数值约为 $2 \times 10^5\ \text{cm}\cdot\Omega$,这个数值与 Faughnan^[7] 等人得到的 WO_3 膜层实验数据算得的电阻率同一量级。

$\text{W}(\text{CO})_6$ 分子的光分解和 WO_3 膜层的形成是一个很复杂的过程。我们认为在 308 nm 光照射下, $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子分解出钨原子是一个多步分解过程。形成 $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子的生成热为 $227.2\ \text{kcal}/\text{mole}^{[8]}$, 作为一个近似,可以认为钨原子与它连接的碳原子的键能相等。这样估计出的 W—C 的平均键能为 1.64 eV, 308 nm 的光子能量是 4.03 eV, 由于把钨原子从 $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子中分解出来需要 9.85 eV 的能量, 所以一个 308 nm 光子不足以分解出钨原子, 至少三个光子才行。由光强数值及多光子分解几率分析, 多光子吸收分解的可能极

小,只能是多步分解过程。实验中,改变光强时,并未引起分解速率随光强非线性地变化。

在 $\text{W}(\text{CO})_6$ 气体和 NO_2 气体混合的情况下,在 308 nm 光照射下, $\text{W}(\text{CO})_6$ 分子和 NO_2 分子各自都分解出钨原子和氧原子,游离的钨原子和氧原子结合成 WO_3 分子,即有以下化学反应过程:



生成的 WO_3 分子沉积在基片上,形成 WO_3 膜层。

在实验中,我们发现在最初的 100 个脉冲期间,膜层生长很快,当脉冲数继续增加到一定数目时,膜层的生长变得很慢。这是因为实验过程中石英基片 4 上的膜层、对入射光有吸收。最初基片上的膜层很薄,吸收小,透过的光强较大。随着膜层厚度的增加,对光的吸收变大,透过的光强变弱,分解出的原子数就少了。从沉积速率 R 与光强 I 的关系式^[9],也可以清楚地说明这个问题。

$$R = gNI, \quad (4)$$

式中 g 为比例系数, N 为分子浓度。当透过膜层的光强减弱时,沉积速率就变小,膜层厚度的增加变慢。

参 考 文 献

- [1] P. K. Boyer *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1982, **40**, No. 8 (Apr), 716.
- [2] R. Solanki, W. H. Ritchie and G. J. Collins; *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**, No. 5 (Sep), 454.
- [3] R. Solanki and G. J. Collins; *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **42**, No. 8 (Apr), 662.
- [4] F. Kanai, S. Kurita, S. Sugioka and M. Li; *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129**, No. 11 (Nov), 2633.
- [5] Hideo Okabe; *Photochemistry of Small Molecules*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978), 20~21.
- [6] 禹芳;《光学学报》, 1984, **4**, No. 2 (Feb), 188.
- [7] Brian W. Faughnan *et al.*; *RCA Review*, 1975, **36**, No. 1 (Mar), 177.
- [8] I. Wender and P. Pino; *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, (Interscience, New York, 1968), 43.
- [9] 邱明新, R. Monot, H. Van den Bergh; *Scientia Sinica*, 1984, **27**, No. 5 (May), 531.

Characteristics of WO_3 film with large area deposited by laser photolysis

SHEN GUANGPING ZHOU ZHENZHUO AND QIN MINGXIN
(Shanghai Institute of Laser Technology)

(Received 28 May 1984)

Abstract

It is reported in this article that WO_3 film was deposited by XeCl laser photolysis for the first time. The area of the film is 1cm^2 and the deposition rate is $41 \text{ \AA}/\text{pulse}$, the main characteristics of the film, including its composition and resistivity etc, have been measured.