

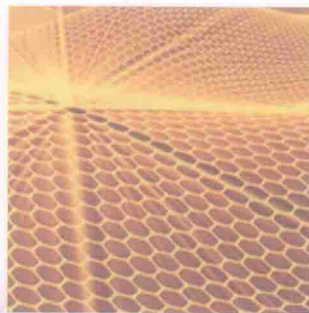


西北工业大学研究生高水平课程体系建设丛书

薄膜技术与应用

BOMO JISHU YU YINGYONG

冯丽萍 刘正堂 编著



西北工业大学出版社

西北工业大学研究生高水平课程体系建设丛书

BOMO JISHU YU YINGYONG

薄膜技术与应用

冯丽萍 刘正堂 编著

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书为研究生高水平课程教材。全书主要包括真空技术基础、真空蒸发镀膜、分子束外延生长、溅射镀膜、激光脉冲沉积、离子镀和离子束沉积、化学气相沉积、原子层沉积(ALD)镀膜、溶液镀膜法和自组装膜等。

本书既可作为研究生的相关课程教材,也可供其他人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

薄膜技术与应用/冯丽萍,刘正堂编著. —西安:西北工业大学出版社,2016.2
ISBN 978-7-5612-4739-6

I. ①薄… II. ①冯… ②刘… III. ①薄膜技术 IV. ①TB43

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第029980号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路127号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西向阳印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:14.375

字 数:346千字

版 次:2016年2月第1版 2016年2月第1次印刷

定 价:39.00元

前 言

薄膜是一种一维线性尺度远小于其他二维尺度的物质形态,在厚度这一特定的方向上尺寸很小,一直可以延伸到单个分子层(或原子层)。正是基于薄膜的这种特殊的形态,在制备和研究薄膜的过程中,需要先进的技术手段作为支撑。随着电子工业和信息产业的高速发展,特别是在电子器件领域的发展,薄膜材料的研究和工业化得到了极大的推进。器件的微型化,使得用于器件的薄膜材料厚度不断减薄,达到了纳米级,甚至出现了单层材料,获得了许多全新的物理性能,这不仅保留了器件原来功能,并使这些功能得到了加强和拓展。薄膜技术作为器件微型化的关键技术,是制备这些新型器件的有效手段。在其他领域薄膜材料也得到了广泛的应用,诸如航天、医药、能源、交通等,薄膜材料与技术已经渗透到了现代科技的各个重要领域。正是由于薄膜材料及技术的飞速发展,要想更好地制备具有优异性能、符合某一领域应用要求的薄膜材料,必须掌握各种成膜技术和薄膜物理的基础知识。特别是近年来发展了一些新的薄膜制备技术,例如原子层沉积镀膜技术、自组装镀膜技术等,是从事薄膜制备和研究的人员需要学习和了解的。基于上述背景,本书系统地介绍了薄膜材料的制备方法及其应用实例。

薄膜的研究及制备技术源于17世纪,随后各种制备薄膜的方法相继诞生。薄膜制备技术也由最初简单的物理蒸发、化学反应发展到现如今以物理气相沉积和化学气相沉积为代表的先进成膜技术,其中包括真空蒸镀、溅射、激光脉冲沉积、分子束外延、化学气相沉积、原子层沉积、自组装等等。这些薄膜制备方法都有着各自的原理、设备、优缺点和应用背景。本书的重点在于介绍薄膜制备原理及设备、技术特点与不足、种类、应用实例等方面,使读者能够了解每一种薄膜制备工艺概况,并从一些应用实例上加以体会和分析。

在内容编排方面,第1章对真空技术的基础知识做了介绍。第2章到第10章重点介绍和讨论了薄膜的各种制备技术,包括真空蒸发镀膜、分子束外延、溅射镀膜、激光脉冲沉积、离子镀膜、化学气相沉积、原子层沉积、溶液镀膜以及自组装镀膜,并列举了典型的薄膜应用实例。

本书由西北工业大学冯丽萍、刘正堂编著。冯丽萍负责本书的编写立项和统稿,并编写了第2章、第3章、第6章、第7章、第9章和第10章。刘正堂教授编写了第1章、第4章、第5章和第8章,并审阅了全部书稿。博士研究生李宁、苏杰、曾为分别参与了第2章、第4章和第10章的撰写,硕士研究生李大鹏、孟勇强分别参与了第6章和第9章的撰写。

本书的出版得到了西北工业大学研究生高水平课程建设项目的资助,本书为“西北工业大学研究生高水平课程体系建设丛书”。感谢国家自然科学基金(50902110,61376091)和陕西省

自然科学基金(2012JM6012)长期以来对笔者开展相关研究的资助。在编写过程中,西北工业大学教务处、研究生院的有关领导和老师给予了很大的支持和帮助。编写本书曾参阅了相关的文献资料。在此一并表示衷心感谢!

由于水平有限,书中难免存在疏漏、不妥甚至谬误之处,敬请读者指正!

编 者

2015 年 6 月

目 录

第 1 章 真空技术基础	1
1.1 真空的基本知识	1
1.2 稀薄气体的性质	4
1.3 真空的获得	9
1.4 真空的测量	21
习题	30
第 2 章 真空蒸发镀膜	32
2.1 真空蒸镀原理	32
2.2 蒸发加热方式及蒸发源	37
2.3 真空蒸镀工艺	42
2.4 真空蒸镀应用举例	42
习题	48
第 3 章 分子束外延生长	49
3.1 分子束外延的原理及特点	49
3.2 分子束外延设备	50
3.3 MBE 生长	53
3.4 MBE 方法制备的材料及其器件应用	57
习题	59
第 4 章 溅射镀膜	60
4.1 溅射镀膜的特点	60
4.2 溅射的基本原理	61
4.3 溅射特性	67
4.4 溅射原子的能量分布和角分布	75
4.5 溅射过程	79
4.6 溅射方法	82
4.7 溅射镀膜的实例	98
习题	110

第 5 章 激光脉冲沉积	111
5.1 激光脉冲沉积镀膜原理	111
5.2 工艺参数对 PLD 镀膜质量影响	112
5.3 脉冲激光沉积的优缺点	113
5.4 脉冲激光沉积的种类及应用	114
习题	120
第 6 章 离子镀和离子束沉积	121
6.1 离子镀	121
6.2 几种典型的离子镀方式	130
6.3 离子束沉积	137
6.4 应用实例	143
习题	145
第 7 章 化学气相沉积	146
7.1 CVD 沉积基本原理	147
7.2 常用的化学气相沉积方法	160
7.3 CVD 应用镀膜实例	173
习题	176
第 8 章 原子层沉积(ALD)镀膜	177
8.1 ALD 的原理	177
8.2 ALD 的技术特征及优点	179
8.3 ALD 的种类	182
8.4 ALD 的应用举例	186
习题	190
第 9 章 溶液镀膜法	192
9.1 电镀技术	192
9.2 化学镀	193
9.3 溶胶-凝胶(Sol-Gel)法	194
9.4 阳极氧化法	195
9.5 LB 技术	197
9.6 溶液镀膜法应用举例	200
习题	202

第 10 章 自组装膜	203
10.1 自组装技术	203
10.2 自组装单分子膜	205
10.3 层层自组装多层膜	209
10.4 自组装膜制备的影响因素	211
10.5 自组装膜的表征	213
10.6 自组装膜应用	214
习题	215
参考文献	217

第 1 章 真空技术基础

1643 年,意大利物理学家托里拆利演示了著名的大气压实验,为人类揭示了“真空”这个物理状态的存在。在此后的数世纪里,尤其是在 20 世纪初,真空技术获得了飞速发展,被广泛应用于军事及民用领域。同时真空在制备薄膜材料以及薄膜的后续加工处理和表征过程中都是必不可少的条件,薄膜制备过程还涉及气相的产生、输运或气相反应。因此,关于气体性质、真空的获得方法和测量技术等方面的基础知识是薄膜技术的基础。本章将简要介绍真空的一些基本知识及真空的获得、真空的测量等基本内容。

1.1 真空的基本知识

1.1.1 真空定义

真空泛指低于一个大气压的气体状态,与普通的大气状态相比,分子密度较为稀薄,从而气体分子与气体分子、气体分子与器壁之间的碰撞概率要低些。人类所接触的真空大体上分为两种:一种是宇宙间所存在的真空,称之为“自然真空”;另一种是人们用真空泵抽取容器中的气体所获得的真空,称之为“人为真空”。一般意义上的真空并不是指“什么物质都不存在了”,即使利用最先进的真空手段所能达到的极限真空,每立方厘米体积中仍有数百个气体分子。因此,平时所说的真空均指相对真空状态。在真空技术中,常用真空度这个习惯用语和压强这一物理量表示某一空间的真空程度,但是应当严格区别它们的物理意义。某空间的压强越低意味着真空度越高,反之,压强越高则真空度越低。

1.1.2 真空度量单位

“毫米汞柱(mmHg)”是人类使用最早、最广泛的压强单位,通过直接度量的汞柱高度来表征真空度的高低。早年使用托里拆利真空计时,以 mmHg 作为压强测量单位既方便又直观。1958 年为了纪念意大利物理学家托里拆利(Torricelli),用 Torr(托)代替了 mmHg。Torr 是真空技术的独特单位,1Torr 就是指在标准状态下 1mmHg 对单位面积上的压力,1Torr 与 1mmHg 等价。1971 年国际计量会议正式确定“帕斯卡”作为气体压强的国际单位,以纪念法国物理学家帕斯卡创立了帕斯卡原理, $1\text{ Pa}=1\text{ N/m}^2\approx 7.5\times 10^{-3}\text{ Torr}$ ($1\text{ Torr}=133.32\text{ Pa}$)。

在生活应用和一些文献中几种常见非法定计量单位如 Torr(托)、mmHg(毫米汞柱)、bar(巴)、atm(标准大气压)等仍经常见到。为了了解各种单位之间的关系,需要从标准大气压的定义讲起。标准大气压定义为:在 0°C ,水银密度 $\rho=13.595\ 05\text{ g/cm}^3$,重力加速度 $g=980.665\text{ cm/s}^2$ 时 760 mm 水银柱所产生的压强为一个标准大气压,用 atm 表示, $1\text{ atm}=101\ 324.9\text{ Pa}\approx 1.013\ 25\times 10^5\text{ Pa}$ 。

在此基础上,可以导出压强的非法定单位与 Pa 之间的关系:

(1)mmHg: $1\text{ mmHg}=1\text{ mm}\times 13.595\text{ 05 g/cm}^3\times 980.665\text{ cm/s}^2=133.322\text{ Pa}$ 。

(2)Torr(托): $1\text{ Torr}=1/760\text{ atm}=133.322\text{ Pa}$ 。

(3)bar(巴): $1\text{ bar}=10^6\text{ }\mu\text{bar}=10^5\text{ Pa}$ 。

表 1-1 给出了各种真空度量单位间的换算关系。

表 1-1 压强单位换算表

单 位	Pa(帕)	Torr(托)	μbar (微巴)	atm (标准大气压)	at (工程大气压)	inchHg (英寸汞柱)	psi(磅力 每平方米)
1Pa	1	$7.500\ 6\times 10^{-3}$	10	9.869×10^{-4}	$1.019\ 7\times 10^{-5}$	$2.953\ 0\times 10^{-4}$	$1.450\ 3\times 10^{-4}$
1Torr	$1.333\ 2\times 10^2$	1	$1.333\ 2\times 10^3$	$1.315\ 8\times 10^{-3}$	$1.359\ 5\times 10^{-3}$	$3.937\ 0\times 10^{-2}$	$1.933\ 7\times 10^{-2}$
1ubar	10^{-1}	$7.500\ 6\times 10^{-4}$	1	$9.869\ 2\times 10^{-7}$	$1.019\ 7\times 10^{-6}$	$29.953\ 0\times 10^{-4}$	$1.450\ 3\times 10^{-5}$
1atm	$1.013\ 3\times 10^5$	760.00	$1.013\ 3\times 10^6$	1	1.033 2	29.921	14.695
1at	$9.806\ 7\times 10^4$	735.56	$9.806\ 7\times 10^5$	$9.678\ 4\times 10^{-1}$	1	28.959	14.223
1inchHg	$3.386\ 4\times 10^3$	25.400	$3.386\ 4\times 10^4$	$3.842\ 1\times 10^{-2}$	$3.453\ 2\times 10^{-2}$	1	0.491 15
1psi	$6.894\ 8\times 10^{-3}$	51.715	$6.894\ 8\times 10^1$	$6.804\ 6\times 10^{-2}$	$7.030\ 7\times 10^{-2}$	2.036 0	1

1.1.3 真空区域划分

为了研究真空和实际使用的方便,常常根据各压强范围内不同的物理特点,把真空划分为低真空、中真空、高真空、超高真空、极高真空五个区域。表 1-2 给出了相应的压力范围、特性参数、气流特点等。

在低真空状态下,气态空间的特性和大气差异不大,气体分子密度大,气体分子数目多,并仍以热运动为主,分子之间碰撞十分频繁,气体分子的平均自由程短。在低真空状态,可以获得压力差而不改变空间的性质。例如,电容器生产中所采用的真空浸渍、吸尘器、液体运输及过滤等所需的真空度就在此区域。

在中真空区域,气体分子密度与大气状态有很大差别,在电场作用下,会产生辉光放电和弧光放电现象,离子镀、溅射镀膜等镀膜技术都在此压力范围内工作的。这时,气体的流动也逐渐从黏滞流状态过渡到分子状态。因此,如果在这种情况下加热金属,可基本上避免与气体的化合作用,因此真空热处理一般都在中真空区域进行。在此真空区域,由于气体分子数减少,分子的平均自由程可以与容器尺寸相比拟,分子间的碰撞次数减少,而分子与容器壁的碰撞次数大大增加。此外, 10^{-1} Pa 也是一般机械泵能达到的极限真空度。

在高真空区域,分子在运动过程中相互间的碰撞很少,气体分子的平均自由程已大于一般真空容器的线度,绝大多数的分子与容器相碰撞,因而在高真空状态蒸发的材料,其分子(或微

粒)将基本按直线方向飞行。另外,由于容器中的真空度很高,容器空间的任何物体与残余气体分子的化合作用也十分微弱。在这种状态下,气体的热传导和内摩擦已变得与压强无关。拉制单晶、表面镀膜和电子管生产等都需要高真空。另外, $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa 也是扩散泵所能达到的极限真空度。

表 1-2 五个真空区域的物理特性

区 域	低真空	中真空	高真空	超高真空	极高真空
压力范围/Pa	$10^5 \sim 10^2$	$10^2 \sim 10^{-1}$	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	$10^{-5} \sim 10^{-9}$	$<10^{-9}$
气体分子 密度/(个/cm ³)	$10^{19} \sim 10^{16}$	$10^{16} \sim 10^{13}$	$10^{13} \sim 10^9$	$10^9 \sim 10^5$	$<10^5$
平均自由程/cm	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	$10^{-2} \sim 10$	$10 \sim 10^5$	$10^5 \sim 10^9$	$>10^9$
气流特点	1. 以气体分子间的碰撞为主; 2. 黏滞流	过渡区域	1. 以气体分子与器壁的碰撞为主; 2. 分子流; 3. 已不能按连续流体对待	分子间的碰撞极少	气体分子与器壁表面的碰撞频率较低
平均吸附时间	气体分子以空间飞行为主			气体分子以吸附停留为主	

在超高真空区域,此时每立方厘米的气体分子数约为 $10^9 \sim 10^5$ 个。分子间的碰撞极少,分子主要与容器壁相碰撞。超高真空的用途在于得到纯净的气体,同时可获得纯净的固体表面。因此,可以进行分子束外延、表面分析及其他表面物理研究。

在极高真空区域,此时每立方厘米的气体分子数少于 10^5 个,分子的平均自由程大于 10^9 cm,分子与容器壁碰撞频率较低。极高真空的用途主要在于进行空间模拟和纳米分析。

1.1.4 气体与蒸气

对于任何气体来说都有一个特定的温度,高于此温度时气体无论怎么压缩都不会液化,这个温度称为该气体的临界温度。此温度可以用来区分气体与蒸气,温度高于临界温度的气态物质称气体,低于临界温度的气态物质称为蒸气。在实际应用中,通常以室温为标准来区分气体与蒸气。

表 1-3 列出了各种物质的临界温度。可以看出,氮、氢、氨、氧和空气等物质的临界温度远低于室温,所以在常温下它们是“气体”。二氧化碳的临界温度与室温接近,极易液化,而水蒸气、有机物质和气态金属均为蒸气。任何固体和液体放在容器中,无论温度高低都会蒸发,蒸发出来的蒸气形成蒸气压。在一定温度下,单位时间内蒸发出来的物质的量与凝结到容器壁和回到蒸发物质的物质的量相等时的蒸气压,我们称之为饱和蒸气压。表 1-4 是几种常见真空系统所用物质的饱和蒸气压。

实际应用中,构成真空系统所用材料的饱和蒸气压一般要低于所需真空度两个数量级。

表 1-3 几种物质的临界温度

物 质	临界温度/℃	物 质	临界温度/℃
氮(N ₂)	-267.8	氩(Ar)	-122.4
氢(H ₂)	-241.0	氧(O ₂)	-118.0
氖(Ne)	-228.0	氪(Kr)	-62.5
氦(He)	-147.0	氙(Xe)	+14.7
空气	-140.0	二氧化碳(CO ₂)	+31.0
乙醚	+194.0	铁(Fe)	+3 700.0
氨(NH ₃)	+132.4	甲烷(CH ₄)	-82.5
酒精(CH ₃ CH ₂ OH)	+243.0	氯(Cl ₂)	+144.0
水(H ₂ O)	+374.2	一氧化碳(CO)	-140.2
汞(Hg)	+1 450.0		

表 1-4 常见真空系统所用物质饱和蒸气压

物质名称	20℃下的饱和蒸气压/Torr	物质名称	20℃下的饱和蒸气压/Torr
水	17.5	密封油脂	$10^{-7} \sim 10^{-3}$
机械泵油	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	普通扩散泵油	$10^{-8} \sim 10^{-5}$
汞	1.8×10^{-3}	275 超高真空扩散泵硅油	5×10^{-10} (25℃)

1.2 稀薄气体的性质

稀薄气体的性质主要包括气体分子的速率分布、平均自由程、碰撞次数等,与压强 p 、温度 T 、体积 V 、质量 m 4 个参量密切相关。真空中的气体一般视为理想气体,在平衡状态时满足理想气体状态方程:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-1)$$

式中, p 为气体压强, Pa; V 为气体体积, m³; m 为气体质量, kg; T 为热力学温度, K; M 为摩尔质量, kg/mol; R 为气体常数(8.314 4 J/(mol · K))。

1.2.1 理想气体定律

理想气体定律包括以下 3 个基本定律。

(1) 波义耳定律。一定质量的气体,在恒定温度下,气体的压强与体积的乘积为常数,即

$$pV = C \quad (C \text{ 为常数}) \quad (1-2)$$

(2) 盖 · 吕萨克定律。一定质量的气体,在压强一定时,气体的体积与热力学温度成正比,即

$$V = CT \quad (C \text{ 为常数}) \quad (1-3)$$

(3) 查理定律。一定质量的气体,如果体积保持不变,则气体的压强与热力学温度成正比,即

$$p = CT \quad (C \text{ 为常数}) \quad (1-4)$$

1.2.2 气体分子的速率分布

真空容器中气体分子运动是杂乱无章的,每一个分子运动速度的大小及方向都是无规则的,但在稳定状态下其满足一定的统计分布规律,通常称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布。

设有 N 个气体分子的理想气体,在平衡状态速率处在 $v \sim (v + dv)$ 之间的分子数为

$$dN = Nf(v)dv \quad (1-5)$$

$$dN = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (1-6)$$

式中, N 为容器中气体分子总数; m 为气体分子质量; T 为气体温度, K; k 为玻耳兹曼常数。 $f(v)dv$ 为速率位于 $v \sim (v + dv)$ 区间的相对分子数。 $f(v)$ 称为速率分布函数,其规律如图 1-1 所示,可反映出速率与温度的关系。

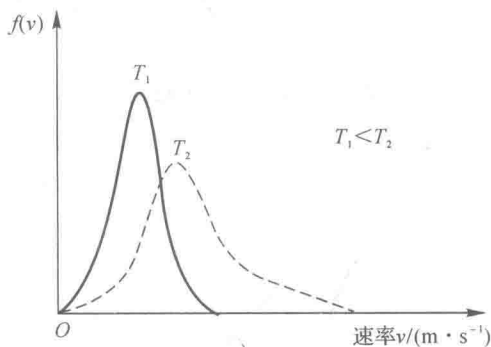


图 1-1 麦克斯韦速率分布曲线

由曲线可知,平衡温度越低,曲线越陡,分子按速率分布越集中;温度越高,曲线平缓,分布按速率分布越分散。

由式(1-6)可以求出以下 3 个非常有用的特征速率。

(1) 最可几速率。最可几速率 v_p 表示气体分子运动中具有 v_p 这种速率的分子数最多,它可以通过对速率分布函数 $f(v)$ 求极值得到

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (1-7)$$

(2) 平均速率。分子运动速率的算术平均值 $\bar{v}$ 的计算公式为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{M}} \quad (1-8)$$

(3) 均方根速率。均方根速率为分子运动速率二次方的平均值再取二次方根 $\sqrt{v^2}$, 计算公式为

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1-9)$$

比较 $v_p, \bar{v}, \sqrt{v^2}$ 表达式可知, 3 种速度中, 均方根速度最大, 平均速度次之, 最可几速度最小。在讨论速度分布时, 要用到最可几速度; 在计算分子运动的平均距离时, 要用到平均速度;

在计算分子的平均动能时,则要采用均方根速度,三者关系如图 1-2 所示。

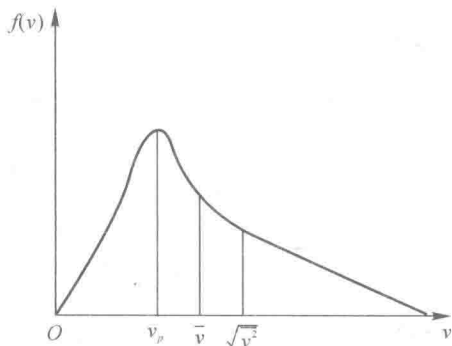


图 1-2 气体分子的特征速率

1.2.3 分子运动的平均自由程

1. 分子的碰撞概率

无规则运动的气体分子间发生碰撞,分子的运动路线必然是折线。某一分子单位时间内与其他分子的碰撞次数是不确定的,很多分子碰撞次数的平均值叫平均碰撞次数 $\bar{Z}$,它与气体压强成正比。

2. 分子运动的平均自由程

气体分子的平均自由程指的是一个气体分子在两次碰撞之间运动的平均距离,它在真空及薄膜技术中有着非常重要的意义。平均自由程与 $\bar{Z}$ 的关系式为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}t}{\bar{Z}t} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} \quad (1-10)$$

由式(1-10)可知,碰撞次数越多,分子平均自由程越短。

为了求出分子自由程,我们设想对于每一个气体分子来讲,都有着一个有效的分子截面积 πd^2 ,它被称为碰撞截面 σ ,其中 d 相当于分子的有效直径。当一个分子的中心处在另一个分子的有效半径范围内时,两个分子将发生相互碰撞。

因此碰撞频率可以表示为

$$\bar{Z} = \frac{n\sigma\bar{v}t}{t} = n\sigma\bar{v} \quad (1-11)$$

其中, n 为单位体积分子数,考虑到分子相对运动,式(1-11)修改成:

$$\bar{Z} = \sqrt{2} n\sigma\bar{v} \quad (1-12)$$

那么将式(1-12)代入式(1-10)中得

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} n\sigma} \quad (1-13)$$

再利用理想气体状态方程 $p = nkT$ 得

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (1-14)$$

此式表明,气体分子的平均自由程与压强成反比,与温度成正比。因此,在气体种类和温度一定的情况下有

$$\bar{\lambda}p = C(C \text{ 为常数}) \quad (1-15)$$

例如:在 25℃ 下的空气中 $\bar{\lambda} = \frac{0.667}{p(\text{Pa})} \text{ cm}$ 。显然,真空度越高,分子的平均自由程越大。

1.2.4 气体分子与表面的相互作用

气体分子与表面的相互作用,包括气体分子或蒸发出的原子跟容器壁的碰撞、反射和吸附。

1. 气体吸附于表面

所谓的气体吸附就是固体表面捕获气体分子的现象,吸附分为物理吸附和化学吸附。其中物理吸附没有选择性,任何气体在固体表面均可发生,主要靠分子间的相互吸引力引起的。物理吸附的气体容易发生脱附,而且这种吸附只在低温下有效;化学吸附则发生在较高的温度下,与化学反应相似,气体不易脱附,但只有当气体和固体表面原子接触生成化合物时才能产生吸附作用。气体的脱附是气体吸附的逆过程,通常把吸附在固体表面的气体分子从固体表面被释放出来的过程叫作气体的脱附。

2. 碰撞于表面的分子数

单位时间内,碰撞于单位面积上的气体分子数称为入射频率 J ,即单位面积上气体分子的通量为表面的碰撞频率,也即单位面积上气体分子的通量。设想有一个薄膜沉积用的衬底,在单位时间内,它的单位表面上受到气体分子碰撞的次数应该正比于薄膜的沉积速度,其数值等于

$$J = \frac{n\bar{v}}{4} \quad (1-16)$$

式中, n 是气体分子浓度, $1/\text{m}^3$; $\bar{v}$ 是分子运动的平均速率; $1/4$ 是对气体分子的运动方向和速度进行平均之后得出的一个系数。式(1-16)叫赫兹-克努曾(Hertz-Knudsen)公式,将 $p = nkT$ 和式(1-8)代入可得

$$J = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{pN_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1-17)$$

例如对于 20℃ 的空气来说 $J = 2.86 \times 10^{18} p(\text{个}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}))$ 。

3. 分子从表面的反射

入射到固体表面的气体分子从固体表面反射遵从余弦定律(克努曾定律):碰撞到固体表面的气体分子,它们飞离表面的方向与原入射方向无关,而按与表面法线方向所成角度的余弦进行分布。当其离开表面时位于立体角 $d\Omega$ 与表面法线成 θ 角中的概率为

$$dp = \frac{d\Omega}{\pi} \cos\theta \quad (1-18)$$

式中系数 $1/\pi$ 是归一化因子,即位于 2π 立体角中的概率为 1,反射分子分布如图 1-3 所示。

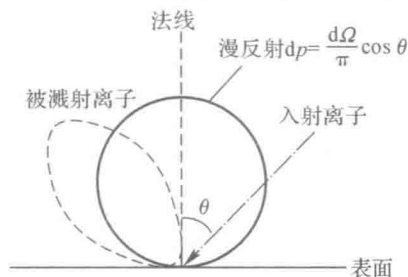


图 1-3 反射分子数按 θ 角余弦分布

克努曾余弦漫反射定律意思是,不管是以分子束还是单分子的形式从任何方向与表面碰撞的气体分子都会被表面吸附,停留之后,进行能量交换,并以新的方向蒸发出去。与气体分子在表面反射不同,被离子溅射的原子在表面不服从余弦定律,而是沿离子正反射方向最多,如图 1-3 中虚线所示。表 1-5 和表 1-6 分别给出几种气体性质及薄膜沉积相关的参数。

表 1-5 气体的性质

气 体	化学符号	摩尔质量 $M/10^{-3} \text{ kg}$	分子质量 $m_s/10^{-26} \text{ kg}$	平均速率 $\bar{v}/(10^2 \text{ m/s})(0^\circ\text{C})$	分子直径 $d/10^{-10} \text{ m}(0^\circ\text{C})$	平均自由程 $\bar{\lambda}/10^{-5} \text{ m}(25^\circ\text{C}, 100\text{Pa})$
氢	H ₂	2.016	0.334 7	16.93	2.75	12.41
氦	He	4.003	0.664 6	12.01	2.18	19.62
水蒸气	H ₂ O	18.02	2.992	5.665	4.68	4.49
氖	Ne	20.18	3.351	5.335	2.60	13.93
一氧化碳	CO	28.01	4.651	4.543	(3.80)	(6.67)
氮	N ₂	28.02	4.652	4.542	(3.78)	(6.68)
空气		(28.98)	(4.811)	4.468	3.74	6.78
氧	O ₂	32.00	5.513	4.252	3.64	7.20
氩	Ar	39.94	6.631	3.805	3.67	7.08
二氧化碳	CO ₂	44.01	7.308	3.624	4.65	4.45
氪	Kr	83.7	13.9	2.629	4.15	5.41
氙	Xe	131.3	21.8	2.099	4.91	3.97
水银	Hg	200.6	33.31	1.698	(5.11)	3.55

表 1-6 气体在 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}(1 \times 10^{-6} \text{ Torr})$ 压强下的各种常数

气 体	入射频率 $10^{14}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$	形成单分子层所需要的 分子数 $/(10^{14} \text{ 个}/\text{cm}^2)$	形成单分子层 所需时间/s	厚度换算值 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$	电流换算值 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
氢	15.06	13.2	0.88	18.8	241
水蒸气	5.04	4.6	0.91	30.9	81
一氧化碳	4.04	6.9	1.71	13.3	65
氮	4.04	7.0	1.73	13.1	65
空气	3.97	7.1	1.80	12.5	64
氧	3.78	7.5	2.00	10.9	61
二氧化碳	3.22	4.6	1.44	19.3	52

4. 蒸发速率

真空状态,物体受热产生的蒸发量,是制备薄膜的一个重要参数,蒸发量 m 可以根据入射频率 J 求出。在平衡状态下,蒸发量和返回量相等(通常,返回量并非全部附着于受热物体,而

是以某一概率 a 附着。不过,对于制作薄膜来说,在大多数场合下把 a 作为1是没有问题的,所以这里设 $a=1$)。因此,单位面积的蒸发速度 m_0 可以表示成入射频率 J 和入射原子的质量 (M/N_A) 之积,即

$$m_0 = (1/4)\bar{m}(M/N_A) = 4.38 \times 10^{-4} p \sqrt{M/T} \text{ (g/(cm}^2 \cdot \text{s))} \quad (1-19)$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数; p 为蒸气压,Pa。

对于蒸发而言,几乎没有返回量,即等效于从受热物体周围除去了包围物体的蒸气。制备薄膜的过程中,无论是蒸发的原子数还是蒸气压都是很小的,所以往往在即使出去蒸气,蒸发的原子数也不会改变的假设下求蒸发速度。估计实际的蒸发速度时只要根据已知的蒸气压进行计算,这对大多数应用来说就足够了。

5. 真空在薄膜制备中的作用

真空在薄膜制备中的作用主要有两个方面:减少蒸发分子与残余气体分子的碰撞;抑制蒸发分子与残余气体分子之间的反应。提高真空度,有利于获得更好质量的薄膜,蒸发分子在行进的路程中总会受到残余气体分子的碰撞。设 N_0 个蒸发分子行进距离 d 后未受到残余气体分子碰撞的数目为

$$N_d = N_0 e^{-d/\bar{\lambda}} \quad (1-20)$$

被碰撞的分子百分数

$$f = \frac{N_1}{N_0} = 1 - \frac{N_d}{N_0} = 1 - e^{-d/\bar{\lambda}} \quad (1-21)$$

由此式可知,当平均自由程等于蒸发源到基片的距离时,有63%的分子会受到散射;如果平均自由程增大10倍,则碰撞的分子数减少到9%。可见,只有当平均自由程比蒸发源到基片的距离大得多时,才能很好地减少碰撞现象。

欲抑制残余气体与蒸发材料之间的反应,需要考虑残余气体分子到达基板的速率,由式(1-17)得

$$J = \frac{pN_A}{\sqrt{2\pi M_G RT}} \quad (1-22)$$

式中, M_G 为残余气体的摩尔质量。另一方面考虑蒸发分子到达基板的速率

$$F = \rho d N_A / (Mt) \quad (1-23)$$

式中, ρ 为膜层的密度; d 为膜层厚度; M 为膜层摩尔质量; t 为蒸发时间。如果规定 $J/F \leq 10^{-1}$,则有

$$p \leq 10^{-1} \rho d \sqrt{2\pi M_G RT} / (Mt) \quad (1-24)$$

对常见的材料和适中的蒸发速率,可以计算出 $p \approx 10^{-1} \sim 10^{-5}$ Pa。由此可见,为了有效抑制反应,要求更高的真空度。

1.3 真空的获得

1.3.1 气体的流动状态

为了更好地获得和利用真空环境,需要对气体的流动性质或状态有一个简单的了解。气体的分子无时无刻不处在无规则的热运动之中,但这种无规则的运动本身并不导致气体的宏观流