



装备科技译著出版基金

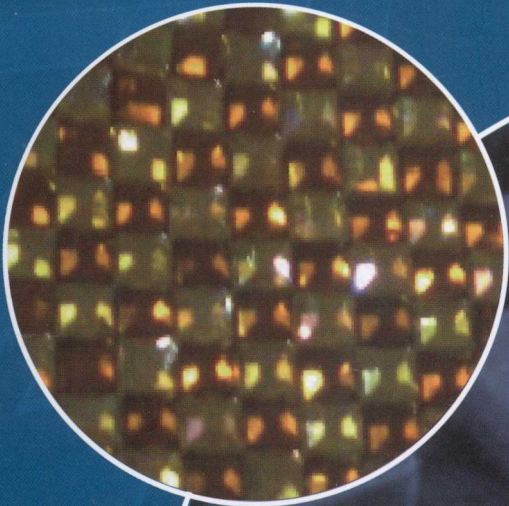


MATERIALS SCIENCE OF THIN FILMS (second edition)

薄膜材料科学

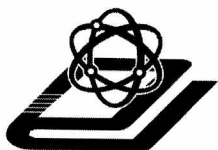
(第二版)

(美) Milton Ohring 著
刘卫国 等 译



国防工业出版社

National Defense Industry Press



装备科技译著出版基金

TB383
187

· 013033691

西安工业大学专著出版基金资助

薄膜材料科学 (第二版)

MATERIALS SCIENCE OF THIN FILMS (second editon)

(美) Milton Ohring 著
刘卫国 蔡长龙 梁海锋 刘欢 译
潘永强 徐均琪 惠迎雪



国防工业出版社

· 北京 ·



TB383
187

著作权合同登记 图字:军-2011-14号

图书在版编目(CIP)数据

薄膜材料科学:第2版/(美)奥林(Ohring, M.)
著;刘卫国等译. —北京:国防工业出版社, 2013. 2
书名原文:Materials Science of Thin Films
ISBN 978-7-118-08144-2

I. ①薄... II. ①奥... ②刘... III. ①薄膜-工
程材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第296544号

This edition of Materials Science of Thin Films by Milton Ohring is published by arrangement with ELSEVIER
INC of 30 Corporate Drive, 4th Floor, Burlington, MA 01803, USA

All rights reserved.

本书简体中文版由 ELSEVIER INC 授权国防工业出版社独家出版发行。

版权所有,侵权必究。

※

国防工业出版社出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)
北京奥鑫印刷厂印刷
新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 31¼ 字数 716 千字
2013年2月第1版第1次印刷 印数 1—2000册 定价 188.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777
发行传真:(010)88540755

发行邮购:(010)88540776
发行业务:(010)88540717

原书前言

技术革新和科学进步通常所用的时间不同,尽管技术革新往往比科学进步所用的时间短,但是二者前进的节拍是一样的。正因为如此,用薄膜科学和技术来命名本书是最好的表述。在这本书里面涉及的许多主题已经急剧更新,但是其精髓依然是 20 年前出版的《薄膜材料科学》一书的内容。记录和解释这些年来显著的技术革新以及不变的物理化学科学仍然是再版书的特点。

薄膜微电子和光电子工业是驱动技术发展的强劲动力之一,其中一个明显的例子就是通信、存储、信息处理以及显示等应用的爆炸性增长。这些技术的开花结果,扩展了薄膜在各个领域的应用,比如各种各样的薄膜(光学、装饰、环境和抗磨损)、生物技术以及能源的产生和保护等。因此,源于材料科学和工程的有关薄膜应用的共同问题仍然是本书的重点内容。本书所包含的基本知识内容主要是为了交叉学科以及不同阅读者服务,主要包括以下几类读者:

- (1) 高年级的本科生或者薄膜课程学位的新生。
- (2) 企业内部课程或者学会短课程的参加者。
- (3) 转换职业方向,需要对这个领域有概括性了解的科学家和工程师们。

读者应该熟悉大学物理和化学,并且掌握本科物理化学和现代物理课程的相关内容。如果缺乏这些,应该学习一下材料科学工程,这门课程的主要内容有块状固体、常用金属、半导体、金属陶瓷和聚合物,以及用单一内容或者其之间相互联系作为载体来讲述原理。在本书中采纳了同样的方法,把薄固体膜作为一种讲述原理的载体。在工艺、结构、特性和应用四个相互影响的因素中,重点关注了工艺和结构的各方面相互影响。在本书中,从看似不同的材料、结构以及工艺中,致力于找出它们共性的特征,同时把它们表达近似的特征区分开来。尤其是薄膜和块体材料的对比和类比,是本书讨论的主题。

在本书的第 1 章中,选择了材料科学中的主要内容进行了简单回顾,为后续章节打下基础;第 2 章重点讲述真空科学与技术;接下来的章节可分为三个部分。其中第 3、4、5、6 章讲述薄膜通过物理或化学途径从气相转变成薄膜过程中的理论和实验。而近年来在薄膜改性、刻蚀以及制备中普遍应用的等离子体和离子束技术将在第 4 和 5 章中讲述。第 7、8 和 9 章讲述薄膜结构问题,这三章根据薄膜生长的过程(即原子团(簇)在基片表面的凝聚、接下来的薄膜的成长以及最后完全生成多晶、单晶或者非晶的薄膜)展开讨论。通过电镜和扫描探针显微镜来表征薄膜的物理和化学结构,同时第 10 章讲述如何表征薄膜的表面形貌。最后两章引入质量输运和应力,讲解薄膜结构和沉积

之间的内在联系。并且讲述了稳定薄膜体系在外力作用下所导致的物理和化学结构演变。本书中每章均有不同难度的习题,通过这些练习会对所讲的内容有更深入的理解。其中 12 章中的习题 5、6 和 7 是 W. D. NIX 教授提供的,在此表示感谢。

我非常荣幸本书的第一版能够出版,再版本中彻底修改了所有的章节。为了适应本领域的技术进步以及适合教学应用,再版中更新并且取代一些独立的和不合适的材料。最新的 11 个章节是薄膜的核心内容,因此适合作为入门教程。根据我的经验,在一个学期课程中,我仅仅能讲述本书的部分主要内容。以前的读者发现再版中删除了第一版中有关电学、磁学和光学薄膜特性及应用的内容,因为这部分内容对本书的读者来说太过专业,并且时间限制意味着从教学大纲中删除。对这部分内容感兴趣的读者可以从分散的文献中找到更多的、相关的内容。

由于本书重点仍在一成不变的内容上,我希望本书会幸免于被迅速淘汰的厄运。如果本书能在一些方面孵化出使本书过时的新技术,这将使本书起到有益的作用。

译者序

我于1999年第一次接触到该书英文第一版(1992年)。虽然当时自己从事光学薄膜技术研究已超10年,并且接受了材料科学研究的系统训练,但阅读本书后,仍觉得原作者从材料科学研究的角度系统地介绍了薄膜材料的相关知识,不仅对初学者和已经进入相关领域的研究者有裨益,而且论述的结构更为科学严谨,可以引导读者以正确的观点和方法对待薄膜科学与技术的研究。

待2002年,有幸在本书第二版刚一出版时就读到了原著,经过补充完善,正如原版序中所说,该书是这个领域真正意义上的教材,感觉特别适合作为教材和研究资料供我国的学生和研究人员使用,便迫不及待地想把这本书介绍给更多的人,萌生了将这本书译成中文的念头。

本书作者 Milton Ohring 先生不仅是材料科学、薄膜技术、微电子领域的专家,而且还在37年的教授生涯中,一直活跃在讲台上,他能将最新的研究成果和理论体系引入书本,也深知如何编排,能够使内容体系更系统、使读者更容易理解。

非常荣幸取得了这本书的翻译权,能够让更多的学者读到这样一本好书。这本书覆盖了薄膜生长的原理、真空系统的设计、各种薄膜沉积技术和原子过程、薄膜结构和性能的分析测试和表征,既有理论的深入浅出,又有实践的可操作性,让人容易理解,而且从适用范围角度上看,内容广泛,既适合用作材料相关专业的本科生和研究生教材,也适合用作从事薄膜材料研究专业人员的参考书。

译著是在多位同事共同努力下完成的,其中,第1、9章由刘卫国翻译,第2章由蔡长龙翻译,第3、4章由梁海锋翻译,第5、6章由刘欢翻译,第7、8章由潘永强翻译,第10章由徐均琪翻译,第11、12章由惠迎雪翻译,译著全书由刘卫国统稿。

由于初次开展译著工作,而且由于水平有限,译著中有不妥和错误之处在所难免,敬请各位读者批评指正!

译者

2012. 10. 20

目 录

第 1 章 材料科学基础	1
1.1 引言	1
1.2 结构	1
1.2.1 晶态固体	1
1.2.2 X 射线衍射	4
1.2.3 非晶态固体	4
1.3 固体中的缺陷	6
1.3.1 空位	6
1.3.2 位错	6
1.3.3 晶粒间界	7
1.4 化学键和能带	8
1.4.1 原子间的键	8
1.4.2 固体中的键	8
1.4.3 四类固体:化学键和特性	9
1.4.4 能带图	11
1.5 材料热力学	13
1.5.1 化学反应	14
1.5.2 相图	16
1.6 动力学	19
1.6.1 宏观运输	19
1.6.2 原子运动	21
1.7 成核	24
1.8 力学行为简介	25
1.8.1 应力、应变和弹性	25
1.8.2 塑性行为	27
1.8.3 薄膜中的应力	27
1.9 小结	28
参考文献	28
第 2 章 真空科学与技术	31
2.1 引言	31
2.2 气体动力学理论	31

2.2.1	分子速度	31
2.2.2	压强	32
2.2.3	表面上的气体撞击	33
2.3	气体输运和抽气	35
2.3.1	气流机理	35
2.3.2	流导	36
2.3.3	抽气速率	37
2.4	真空泵	38
2.4.1	概述	38
2.4.2	旋片式机械泵	39
2.4.3	罗茨泵	40
2.4.4	扩散泵	40
2.4.5	涡轮分子泵	41
2.4.6	低温泵	41
2.4.7	溅射离子泵	43
2.5	真空系统	43
2.5.1	构成和操作	43
2.5.2	抽气系统的注意事项	44
2.5.3	真空泄漏	45
2.5.4	真空测量	46
2.6	结论	47
	参考文献	48
第3章	薄膜热蒸发过程	49
3.1	引言	49
3.2	蒸发的物理化学特性	50
3.2.1	蒸发速率	50
3.2.2	元素蒸汽压	50
3.2.3	多组分材料的蒸发	52
3.2.4	合金化学计量比	55
3.3	薄膜厚度均匀性和纯度	56
3.3.1	源—基几何布局	56
3.3.2	膜厚均匀性	57
3.3.3	沟槽和台阶上薄膜覆形生长	60
3.3.4	薄膜的纯度	61
3.4	热蒸发装置	62
3.4.1	电加热蒸发源	62
3.4.2	电子束蒸发	64
3.4.3	沉积技术	67

3.5	热蒸发工艺和应用	69
3.5.1	应用领域	69
3.5.2	脉冲激光沉积	69
3.5.3	卷绕镀膜	72
3.5.4	离子束辅助沉积	74
3.6	小结	74
	参考文献	75
第4章	放电、等离子体、离子与表面的相互作用	77
4.1	引言	77
4.2	等离子体、放电和电弧	78
4.2.1	等离子体	78
4.2.2	汤生放电	78
4.2.3	放电类型和结构	80
4.3	等离子体物理基础	81
4.3.1	等离子体种类	81
4.3.2	离子能量和温度	81
4.3.3	等离子体粒子的运动:电流和扩散	82
4.3.4	电磁场的电子运动	83
4.3.5	电荷累积效应	84
4.3.6	等离子体中的交流效应	85
4.3.7	电极鞘层	86
4.4	等离子体中的反应	87
4.4.1	碰撞过程	87
4.4.2	碰撞截面	88
4.4.3	等离子体化学	89
4.4.4	化学反应的速率	90
4.5	溅射的物理本质	91
4.5.1	离子和表面作用简介	91
4.5.2	溅射	92
4.6	生长中薄膜的离子轰击改性	98
4.6.1	简介	98
4.6.2	温度冲击	98
4.6.3	结构改性	99
4.6.4	离子注入	102
4.7	总结	105
	参考文献	106
第5章	薄膜制备的等离子体与离子束工艺	108
5.1	引言	108

5.2	直流、交流和反应溅射工艺	109
5.2.1	介绍	109
5.2.2	靶材	110
5.2.3	直流溅射	110
5.2.4	交流(射频)溅射	113
5.2.5	反应溅射	115
5.3	磁控溅射	118
5.3.1	简介	118
5.3.2	磁控配置	119
5.3.3	多种增强的磁控溅射工艺	120
5.3.4	磁控溅射关注问题	122
5.4	等离子体刻蚀	125
5.4.1	薄膜图形化的简介	125
5.4.2	金属层的图形化和加工	126
5.4.3	等离子刻蚀机制	127
5.4.4	等离子体刻蚀参数	129
5.4.5	等离子体刻蚀反应装置	130
5.4.6	等离子体加工中薄膜的温升	133
5.5	混合与改进的物理气相沉积工艺	135
5.5.1	离子镀	136
5.5.2	反应蒸发工艺	138
5.5.3	电弧等离子体沉积	139
5.5.4	离子束辅助沉积	141
5.5.5	离子团束(ICB)沉积	144
5.5.6	等离子体浸没式离子注入	145
5.6	小结	146
	参考文献	147
第6章	化学气相沉积	150
6.1	引言	150
6.2	反应类型	152
6.2.1	热解反应	152
6.2.2	还原反应	153
6.2.3	氧化反应	153
6.2.4	化合物的形成	153
6.2.5	歧化反应	154
6.2.6	可逆反应	154
6.3	CVD中的热力学理论	156
6.3.1	反应的可行性	156

6.3.2	平衡条件	157
6.4	气体输运	160
6.4.1	绪论	160
6.4.2	黏性流动	161
6.4.3	气体中的扩散	162
6.4.4	对流	163
6.4.5	复杂气体输运效应建模	164
6.5	薄膜生长动力学	166
6.5.1	轴向生长速率的均匀性	166
6.5.2	晶片上的放射生长速率均匀性	168
6.5.3	温度依赖性	169
6.5.4	热力学的影响	171
6.6	热 CVD 工艺	173
6.6.1	范围	173
6.6.2	大气压 CVD	173
6.6.3	低压 CVD(LPCVD)	176
6.6.4	有机金属 CVD 过程(MOCVD)	177
6.6.5	激光增强 CVD 沉积	178
6.7	等离子体增强 CVD 工艺	179
6.7.1	综述	179
6.7.2	PECVD 反应器	181
6.7.3	PECVD 工艺	182
6.7.4	等离子体中的化学反应建模	185
6.8	有关 CVD 的材料问题	187
6.8.1	绪论	187
6.8.2	热 CVD 硅薄膜的结构	187
6.8.3	非晶硅薄膜的沉积和结构	187
6.8.4	非晶氮化硅	188
6.8.5	超硬薄膜	189
6.8.6	薄膜的选择性沉积	193
6.9	安全性	194
6.10	小结	195
	参考文献	196
第 7 章	基底表面与薄膜成核	199
7.1	简介	199
7.2	基底表面的原子级特征	201
7.2.1	引言	201
7.2.2	表面电子特性	201

7.2.3	表面结构	204
7.2.4	硅表面重构	207
7.2.5	固体表面吸附反应	209
7.3	成核的热力学模型	211
7.3.1	范围	211
7.3.2	表面自由能	211
7.3.3	异质成核的毛细理论	212
7.3.4	薄膜生长模型	213
7.3.5	基底温度和沉积速率对成核过程的影响	215
7.4	成核和生长的动力学过程	217
7.4.1	范围	217
7.4.2	成核速率	217
7.4.3	成核速率的原子理论模型	218
7.4.4	成核的动力学模型	221
7.4.5	团簇的聚结与耗尽	222
7.5	成核与生长的实验研究	226
7.5.1	电子显微镜	226
7.5.2	俄歇电子能谱(AES)	226
7.5.3	金属薄膜的实验结果	228
7.5.4	成核的扫描探针显微镜研究	228
7.6	结论	232
	参考文献	233
第8章	外延生长	235
8.1	引言	235
8.2	外延的表现形式	237
8.2.1	简介	237
8.2.2	制图外延法	237
8.2.3	异质外延	238
8.2.4	倾斜层外延	241
8.3	外延薄膜中的点阵失配与缺陷	242
8.3.1	点阵失配的均衡理论	242
8.3.2	Si 基底上外延 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 薄膜的缺陷	244
8.3.3	外延薄膜中缺陷的种类及起源	246
8.3.4	失配位错的形成	247
8.3.5	外延缺陷的透视法	248
8.4	化合物半导体的外延生长	249
8.4.1	引言	249
8.4.2	化合物半导体材料	249

8.4.3	器件及应用范围	254
8.4.4	化合物半导体在可见到红外光谱的照明	256
8.5	外延半导体薄膜的高温沉积	258
8.5.1	范围	258
8.5.2	从溶剂中生长外延薄膜	258
8.5.3	CVD 外延	261
8.6	外延半导体薄膜的低温沉积	266
8.6.1	范围	266
8.6.2	分子束外延	266
8.6.3	硅的异质外延	269
8.6.4	不常见的外延生长技术	271
8.7	外延薄膜的生长机理及表征	272
8.7.1	硅的同质外延	272
8.7.2	GaAs 及相关薄膜的生长	273
8.7.3	选择性外延	274
8.7.4	分子束外延(MBE)薄膜的原位表征	276
8.8	结论	280
	参考文献	281
第9章	薄膜结构	284
9.1	引言	284
9.2	薄膜及涂层的结构形态	285
9.2.1	热蒸发及溅射涂层的构造带模型	285
9.2.2	柱状晶粒结构:切线法则	290
9.2.3	薄膜密度	292
9.3	薄膜结构的计算机模拟	294
9.3.1	范围	294
9.3.2	切线法则的修正	294
9.3.3	蒙特卡洛模拟	296
9.3.4	分子动力学模拟	297
9.3.5	薄膜生长的模拟仿真	298
9.4	薄膜中的晶粒生长、织构和微结构控制	301
9.4.1	介绍	301
9.4.2	薄膜中的晶粒生长	301
9.4.3	能量和微结构变化	303
9.4.4	薄膜织构	305
9.4.5	薄膜显微织构	308
9.5	受约束薄膜结构	309
9.5.1	介绍	309

9.5.2	PVD 方法形成的内衬及填充沟道	310
9.5.3	雕塑薄膜	312
9.6	无定形薄膜	314
9.6.1	介绍	314
9.6.2	原子尺度的非晶材料	315
9.6.3	非晶半导体薄膜的结构	315
9.6.4	非晶氮化硅和 SiO_2	316
9.6.5	非晶金属合金体系	316
9.6.6	模拟薄膜结构的模型	318
9.7	结论	321
	参考文献	322
第 10 章	薄膜及表面的特性	324
10.1	引言	324
10.2	薄膜厚度	326
10.2.1	简介	326
10.2.2	薄膜厚度的光学测试法	326
10.2.3	干涉测量法	327
10.2.4	椭偏法	330
10.2.5	机械法测量薄膜厚度	333
10.3	薄膜及表面结构特性	338
10.3.1	简介	338
10.3.2	扫描电子显微镜	338
10.3.3	透射电子显微镜	342
10.3.4	X 射线衍射	345
10.3.5	扫描探针显微镜	348
10.4	薄膜及表面的化学特性	352
10.4.1	介绍	352
10.4.2	电子跃迁原子识别	354
10.4.3	X 射线能量色散分析	357
10.4.4	俄歇电子能谱(AES)	358
10.4.5	X 射线光电子能谱(XPS)	359
10.4.6	在 GaAs 薄膜中的几个应用	360
10.4.7	卢瑟福背散射(RBS)	361
10.4.8	二次离子质谱(SIMS)	365
10.4.9	应用	367
10.5	结论	368
	参考文献	369

第 11 章 薄膜内的互扩散、反应和相变	372
11.1 引言	372
11.2 扩散的基础知识	373
11.2.1 范围	373
11.2.2 相对扩散机制	373
11.2.3 晶界扩散	375
11.2.4 薄膜扩散耦合	378
11.3 金属薄膜的内扩散	385
11.3.1 范围	385
11.3.2 在共溶合金体系中的内扩散	386
11.3.3 环境对薄膜扩散和反应的影响	390
11.4 薄膜中化合物的形成和相变	391
11.4.1 金属间化合物的形成	391
11.4.2 薄膜中相变情况简介	396
11.5 金属半导体反应	400
11.5.1 前言	400
11.5.2 Al-Si 反应	400
11.5.3 扩散势垒	401
11.5.4 硅化物	403
11.5.5 硅化物(silicides)、自对准多晶硅化物(salicides)和多晶硅化物 (polycides)技术	407
11.6 在大驱动力作用下薄膜中的质量输运	409
11.6.1 引言	409
11.6.2 非线性质量输运效应	409
11.6.3 薄膜中的电迁移	410
11.7 结论	414
参考文献	414
第 12 章 薄膜的力学性能	417
12.1 引言	417
12.2 薄膜的机械性能测试	418
12.2.1 概述	418
12.2.2 拉伸测试	419
12.2.3 膨胀测试	420
12.2.4 纳米压痕测试	421
12.2.5 薄膜强度的位错模型	422
12.2.6 多层膜的硬度和强度	424
12.3 内应力分析	425
12.3.1 简介	425
12.3.2 机械平衡	425
12.3.3 Stoney 方程	426

12.3.4	取向超晶格中的应力	428
12.3.5	各向同性热应力与双层结构	429
12.3.6	三层结构中的热应力	430
12.4	测量薄膜内应力的方法	431
12.4.1	衬底偏角或曲率法	432
12.4.2	X 射线衍射	435
12.4.3	应力测量的精度和灵敏度	435
12.5	薄膜中的内应力及其成因	436
12.5.1	薄膜中的本征应力	436
12.5.2	蒸发沉积金属薄膜中的应力	437
12.5.3	溅射薄膜	439
12.5.4	化学气相沉积薄膜	441
12.5.5	关于内应力的一些理论	442
12.6	受力薄膜中的力学弛豫效应	444
12.6.1	引言	444
12.6.2	热生长二氧化硅薄膜中的应力和应变弛豫	444
12.6.3	薄膜中弛豫的位错机制	445
12.6.4	循环变温加热下金属膜中的弛豫效应	447
12.6.5	膜破裂引起的应力消除	448
12.6.6	裂纹扩展和间隔	450
12.7	黏附力	450
12.7.1	引言	450
12.7.2	黏附热力学	451
12.7.3	膜—衬底界面	452
12.7.4	提高膜黏附的方法	453
12.7.5	黏附力的测试	455
12.8	结论	456
参考文献	457
习题	459
附录	484

第 1 章 材料科学基础

1.1 引言

对大量固体物质的检视表明,固体物质展现了无穷的外部形式和结构,这些结构决定大量的令人困惑的物质特性。在某种程度上讲,大家知道的材料科学研究的一个发展方向就是区别不同材料的结构和特性中那些共同的特征,非常类似于化学或者生物学的分类方法,这大大减少了材料外在的多样性。从这个角度看,固体一般分为四种类型:金属型、离子型、共价型和范德瓦耳兹型,取决于电子结构的特性及其引起的原子间键合力。另外,基于工程应用可将材料划分为金属、半导体、聚合物和陶瓷这四种有限的类型。

还有一种类似的分类方法考虑固体的结构,看其结构是晶态还是非晶态。根据原子排列位置,晶态物质可被进一步划分为 14 种不同几何阵列或点阵。根据物质特性,也可对其分类,例如,材料要么是电的良导体,要么是中等导体,要么是不良导体;在力学性能上,它们要么是易碎的,要么是易延展的;在光学上,它们要么是反光的,要么是透明的;等等。识别特性上存在的差异比理解为什么存在这样的差异容易。尽管如此,20 世纪在理解为什么存在这样的差异的研究上取得了很大进步。一般来讲,由于化学成分、键的类型、晶体结构以及形貌的无穷组合,导致了材料特性的多样性,这种组合可能是自然发生的,也可能是人工合成的。

这一章从多个方面概述了固体的结构、化学键以及特性,其目的是为更好地理解本书的其余章节提供背景知识。另外,也包括了材料中原子运动的热力学和动力学内容,这些都与薄膜的形成、稳定性以及固态反应有关。本章最后讨论了力学特性,有助于理解从薄膜沉积到附着等一系列现象。尽管本章大部分内容借用了块体材料的讨论,但基本适用于薄膜。然而,块材和薄膜之间存在许多区别,接下来将重点对其讨论。对材料科学概念熟悉的读者可以跳过本章,对希望深入了解这背景材料的读者建议查阅参考文献中列出的一些综述文章。

1.2 结构

1.2.1 晶态固体

许多固体材料尽管外部表现不同,如透明、光滑或者多面的等,但它们都有一个有序的内部晶体结构。实际的晶体结构可以假想成一个空间周期分布的三维点阵结构,每一个点周围都相同,具有这种特性的空间点阵排列仅有 14 种方式,形成的点阵结构就是大家都知道的布喇菲格子。图 1-1 中给出了这 14 种布喇菲格子,为了强调晶格的对称性,特意用线表示出来。值得注意的是,图中对每一种晶格仅画了一个晶胞,事实上,点阵可