

BOMO CAILIAO DE ZHIBEI JI YINGYONG

薄膜材料的制备及应用

刘琳 邢锦娟 钱建华 编著



東北大學出版社
Northeastern University Press

薄膜材料的制备及应用

刘 琳 邢锦娟 钱建华 编著

东北大学出版社

· 沈 阳 ·

© 刘 琳 邢锦娟 钱建华 2011

图书在版编目 (CIP) 数据

薄膜材料的制备及应用 / 刘琳, 邢锦娟, 钱建华编著. —沈阳: 东北大学出版社, 2011. 12

ISBN 978-7-5517-0091-7

I. ①薄… II. ①刘… ②邢… ③钱… III. ①薄膜—工程材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 275200 号

259192

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024-83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024-83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph@neupress.com

http: //www. neupress. com

印 刷 者: 沈阳市第二市政建设工程公司印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 185mm × 260mm

印 张: 11.25

字 数: 288 千字

出版时间: 2011 年 12 月第 1 版

印刷时间: 2011 年 12 月第 1 次印刷

责任编辑: 任彦斌 郎 坤

封面设计: 刘江旸

责任校对: 一 方

责任出版: 唐敏智

ISBN 978-7-5517-0091-7

定 价: 26.00 元

前 言

进入21世纪以来,薄膜技术被广泛应用于化学、生物、材料、制药、食品、环境与安全等专业领域。薄膜是一种特殊的物质形态,由于其在厚度这一特定方向上尺寸很小(只有微观可测),而且在厚度方向上由于表面、界面的存在,物质连续性发生中断,由此使得薄膜材料产生了与块状材料不同的独特性能。薄膜技术涉及的范围很广,包括以物理气相沉积和化学气相沉积为代表的成膜技术,以离子束刻蚀为代表的微细加工技术,成膜、刻蚀过程的监控技术,薄膜分析、评价与检测技术等。如今,薄膜技术在电子元器件、集成光学、电子技术、红外技术、激光技术以及航天技术和光学仪器等各个领域都得到了广泛的应用,不仅成为一项独立的应用技术,而且成为材料表面改进和提高某些工艺水平的重要手段。

本书着重阐述了薄膜材料的物理、化学制备方法,薄膜材料、薄膜技术在各领域中的应用以及我国薄膜技术发展现状及前景等。本书适合于高等院校专业研究生、大学本科生阅读参考,也可以作为相关工程技术人员和科研、设计工作者的参考书。

本书由刘琳、邢锦娟、钱建华编著。刘璐、马全亮等同学参加了部分图文输入及编排工作。

本书在编写过程中,得到了辽宁省“功能化合物的合成及应用”重点实验室的支持,在此表示感谢。

由于薄膜材料的制备及应用等在理论和应用方面不断发展,加之编者水平有限,书中难免出现一些不妥甚至谬误之处,敬请读者批评指正。

编 者

2011年10月

目 录

第一章 导 论	1
第一节 膜的定义及组件	1
第二节 膜的分类	3
第三节 膜的结构与性能	5
第四节 膜技术发展史及现状	8
第二章 薄膜制备的物理方法	10
第一节 真空蒸发	10
第二节 溅 射	27
第三节 离子束和离子助	53
第四节 外延膜沉积技术	70
第五节 其他制备薄膜的方法	82
第三章 薄膜制备的化学方法	85
第一节 热生长	85
第二节 化学气相沉积	86
第三节 电 镀	107
第四节 化学镀	109
第五节 阳极反应沉积法	110
第六节 LB 技术	111
第四章 薄膜材料	114
第一节 超硬薄膜材料	114
第二节 智能薄膜材料	127
第三节 纳米薄膜材料	130
第五章 膜技术应用	135
第一节 膜技术在生活用水净化方面的应用	135
第二节 膜技术在环保方面的应用	141
第三节 膜技术在食品工业方面的应用	147
第四节 膜技术在医疗、卫生方面的应用	158
第五节 膜技术在石油化工中的应用	165
第六节 我国膜技术发展现状及前景	169
参考文献	171

第一章 导 论

第一节 膜的定义及组件

一、膜的定义

尽管在生产和生活的诸多领域中应用的商品膜种类繁多，具体的分离原理和使用方法千差万别，但它们具有共同的特性，即选择透过性。因此，膜的一般定义是：膜是分离两相和选择性传递物质的屏障。如图 1-1 所示，它可与 1 种或 2 种相邻的流体相之间构成不连续区间，并影响流体中各组分的透过速度。

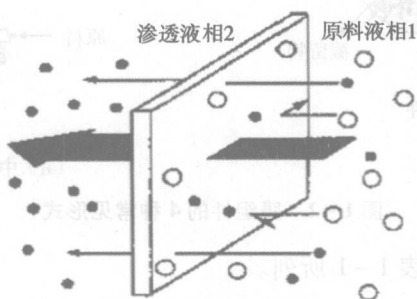


图 1-1 膜分离原理

二、膜的组件

1. 膜组件

膜组件是膜、固定膜的支撑材料、间隔物或管式外壳等通过黏合或组装构成的一个单元。对膜组件的一般要求如下。

- ①原料侧与透过侧的流体有良好的流动状态，以减少返混、浓差极化和膜污染。
- ②具有尽可能高的装填密度，使单位体积的膜组件中具有较高的有效膜面积。
- ③对膜能提供足够的机械支撑，密封性良好，膜的安装和更换方便。
- ④设备费用和操作费用低。
- ⑤适合特定的操作条件，安全可靠，易于维修等。

膜组件的 4 种常见形式如图 1-2 所示。

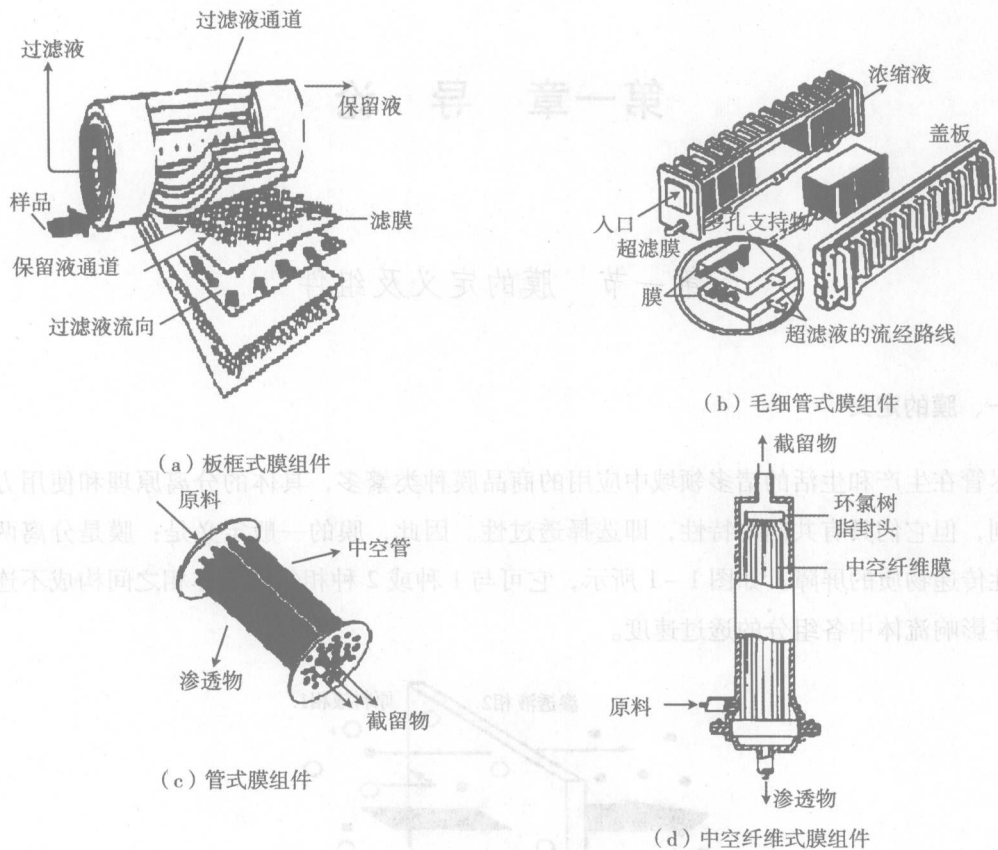


图 1-2 膜组件的 4 种常见形式

4 种膜组件的性能比较如表 1-1 所列。

表 1-1

4 种膜组件的性能比较

项目	毛细管式	中空纤维式	管式	板框式
填充密度/ (m^2/m^3)	200 ~ 800	500 ~ 30000	30 ~ 328	30 ~ 500
流动阻力	中等	大	小	中等
抗污染	中等	差	极优	好
易清洗	较好	差	优	好
膜更换方式	组件	组件	膜或组件	膜
组件结构	复杂	复杂	简单	非常复杂
膜更换成本	较高	较高	中	低
料液预处理	需要	需要	不需要	需要
高压操作	适合	适合	困难	困难
相对价格	较高	低	较高	高

2. 膜组件中的流型

膜组件中的流型如图 1-3 所示。

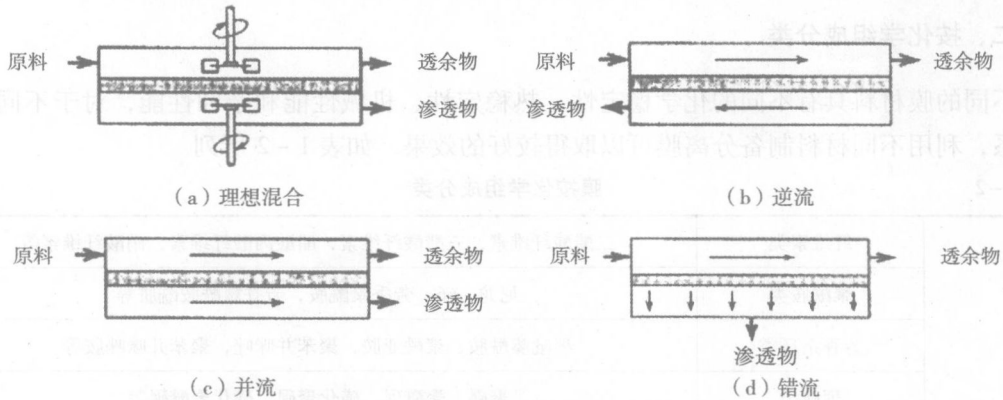


图 1-3 膜组件中的流型示意图

3. 膜组件的级联

图 1-4 所示为膜组件多级逆流循环示意图。

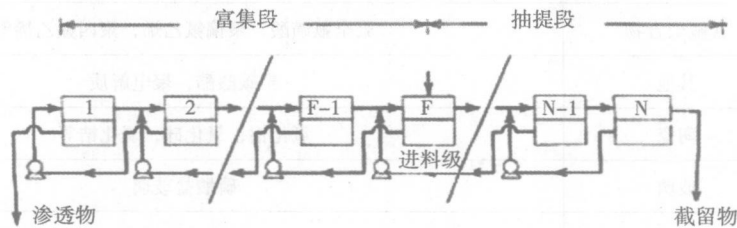


图 1-4 膜组件多级逆流循环

第二节 膜的分类

一、按膜结构分类

按照制膜材料形态，膜可分为 2 种：液膜和固膜，如图 1-5 所示。

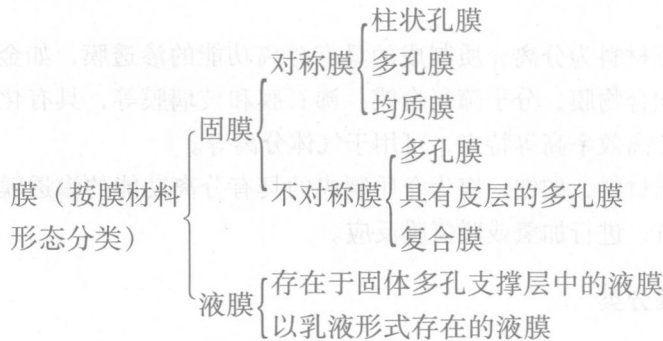


图 1-5 膜按结构分类图

1. 液 膜

液膜是以液态物质为分离介质的膜，也称为液相膜或液体膜。这种膜可以把两种气相、气液两相或两相不互溶的液体进行分隔，促进分离，如乳化液膜和支撑液膜。

2. 固 膜

固膜是以固态物质为分离介质制成的膜，也称为固相膜或固体膜。

二、按化学组成分类

不同的膜材料具有不同的化学稳定性、热稳定性、机械性能和亲和性能，对于不同的分离体系，利用不同材料制备分离膜可以取得较好的效果，如表 1-2 所列。

表 1-2 膜按化学组成分类

有机材料	纤维素类	二醋酸纤维素，三醋酸纤维素，醋酸丙酸纤维素，硝酸纤维素等
	聚酰胺类	尼龙-66，芳香聚酰胺，芳香聚酰胺酰肼等
	芳香杂环类	聚吡嗪酰胺，聚酰亚胺，聚苯并咪唑，聚苯并咪唑胺等
	聚砜类	聚砜，聚醚砜，磺化聚砜，磺化聚醚砜等
	聚烯烃类	聚乙烯，聚丙烯，聚丙烯酰胺，聚乙烯醇，聚丙烯酸等
	硅橡胶类	聚二甲苯硅氧烷，聚三甲基硅烷丙炔，聚乙烯基三甲基硅烷
	含氟聚合物	聚全氟磺酸，聚偏氟乙烯，聚四氟乙烯等
	其他	聚碳酸酯，聚电解质
无机材料	陶瓷	氧化铝，氧化硅，氧化锆等
	玻璃	磷酸盐玻璃
	金属	铝、钯等

1. 有机膜

有机膜是以有机高分子聚合物为材料制成的具有分离功能的渗透膜。这类膜的优点是易于加工成型，成本低，缺点是在高温、高压和有强吸附组分下，性能不稳定。

纤维素类是应用最早，也是应用最多的膜材，主要用于渗透膜、纳滤膜、超滤膜、微滤膜、透析膜中，在气体分离膜和渗透蒸发中也有应用。由于在较高温度、酸性和碱性条件下纤维素膜易水解，也易被许多微生物分解，所以耐久性较差。

2. 无机膜

无机膜是以无机材料为分离介质制成的具有分离功能的渗透膜，如金属膜、合金膜、陶瓷膜、高分子金属配合物膜、分子筛复合膜、沸石膜和玻璃膜等，具有化学稳定性好、耐高温、孔径分布窄和分离效率高等特点，可用于气体分离等。

金属膜是以金属材料，如钯、银为介质制成的具有分离功能的渗透膜。可利用其对氢的溶解机理制备超纯氢，进行加氢或脱氢膜反应。

三、按分离机理分类

根据分离机理，膜大致分为多孔膜、无孔膜和载体膜，多孔膜在处理溶液时根据颗粒大小进行分离，主要用于超滤和微滤；无孔膜利用分离体系中各组分溶解度或扩散系数的差异进行分离，主要用于气体分离、透析、渗透等过程；载体膜通过载体分子对某组分高度专一的亲和性来实现不同组分的分离。膜的机理分类如表 1-3 所列。

表 1-3

机理分类

膜种类	膜功能	分离驱动力	透过物质	被截流物质
微滤	多孔膜、溶液的微滤、脱微粒子	压力差	水、溶剂和溶解物	悬浮物、细菌类、微粒子、大分子有机物
超滤	脱除溶液中的胶体、各类大分子	压力差	溶剂、离子和小分子	蛋白质、各类酶、细菌、病毒、胶体、微粒子
反渗透和纳滤	脱除溶液中的盐类及低分子物质	压力差	水和溶剂	无机盐、糖类、氨基酸、有机物等
透析	脱除溶液中的盐类及低分子物质	浓度差	离子、低分子物、酸、碱	无机盐、糖类、氨基酸、有机物等
电渗析	脱除溶液中的离子	电位差	离子	无机、有机离子
渗透汽化	溶液中的低分子及溶剂间的分离	压力差、浓度差	蒸汽	液体、无机盐、乙醇溶液
气体分离	气体、气体与蒸汽分离	浓度差	易透过气体	不易透过液体

四、按几何形状分类

无论在实验室还是在工业生产中，膜都被制成一定形式的组件作为膜分离装置的分离单元。在工业上应用并实现商品化的膜组件主要有平板型、圆管型、螺旋卷型和中空纤维型，相应的几何形状为板框式、管式、毛细管式和中空纤维式。后三种皆为管状膜，它们的差别主要是直径不同：直径大于 10mm 的为管式膜；直径为 0.5 ~ 10mm 为毛细管式膜；直径小于 0.5mm 的为中空纤维膜。

第三节 膜的结构与性能

分离膜的材料包括广泛的天然的和人工合成的有机高分子膜和无机膜。

从理论上讲，凡是能成膜的高分子材料和无机材料均可用于制备分离膜，但实际上真正成为工业化膜的膜材料并不多。这主要取决于膜的一些特定要求，如分离效率、分离速度等。此外，还取决于膜的制备技术。

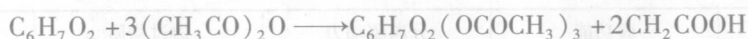
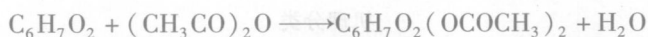
一、有机高分子膜

目前，实用的有机高分子膜材料有纤维素酯类、聚砜类、聚酰胺类及其他材料。从品种来说，已有上百种膜被制备出来，其中有 40 多种已被用于工业和实验室中。以日本为例，在膜材料的使用中，纤维素酯类膜占 53%，聚砜类膜占 33.3%，聚酰胺类膜占 11.7%，其他材料的膜占 2%，可见纤维素酯类材料在膜材料中占主要地位。

1. 纤维素酯类膜材料

纤维素是由几千个椅式构型的葡萄糖基通过 1, 4 - β - 甙链连接起来的天然线性高分子化合物。

从结构上看，每个葡萄糖单元上有 3 个羟基。在催化剂（如硫酸、高氯酸或氧化锌）存在下，能与冰醋酸、醋酸酐进行酯化反应，得到二醋酸纤维素或三醋酸纤维素。



醋酸纤维素是当前最重要的膜材料之一。醋酸纤维素性能稳定，但在高温和酸、碱存在条件下易发生水解。为了改进醋酸纤维的性能，进一步提高分离效率和透过速率，可采用各种不同取代度的醋酸纤维素的混合物来制膜，也可采用醋酸纤维素与硝酸纤维素的混合物来制膜。此外，醋酸丙酸纤维素、醋酸丁酸纤维素也是很好的膜材料。

纤维素酯类材料易受微生物的侵蚀，pH 值适用范围较窄，不耐高温和某些有机溶剂或无机溶剂，因此需要开发非纤维素酯类（合成高分子类）膜。

2. 非纤维素酯类膜材料

非纤维素酯类膜材料的基本特性如下。

- ①分子链中含有亲水性的极性基团。
- ②主链上应有苯环、杂环等刚性基团，使之有高的抗压密性和耐热性。
- ③化学稳定性好。
- ④具有可溶性。

常用于制备分离膜的合成高分子材料有聚砜、聚酰胺、芳香杂环聚合物和离子性聚合物等。

(1) 聚砜类

聚砜结构中的特征基团为了引入亲水基团，常将粉状聚砜悬浮于有机溶剂中，用氯磺酸进行磺化。

聚砜类树脂常用的制膜溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜等。聚砜类树脂具有良好的化学、热学和水解稳定性，强度也很高，pH 值适用范围为 1~13，最高使用温度达 120℃，抗氧化性和抗氯性都十分优良，因此已成为重要的膜材料之一。

(2) 聚酰胺类

早期使用的聚酰胺是脂肪族聚酰胺，如尼龙-4、尼龙-66 等制成的中空纤维膜。这类产品对盐水的分离率为 80%~90%，但透水率很低，仅为 0.076 mL/cm²·h。后来发展了芳香族聚酰胺，用该材料制成的分离膜 pH 值适用范围为 3~11，分离率可达 99.5%（对盐水），透水速率为 0.6 mL/cm²·h，长期使用稳定性好。由于酰胺基团易与氯反应，故这种膜对水中的游离氯有较高的要求。

(3) 芳香杂环聚合物类

①聚苯并咪唑类。如美国 Celanese 公司研制的 PBI 膜即此种类型。

②聚苯并咪唑酮类。这类膜的代表是日本帝人公司生产的 PBL 膜。这种膜对 0.5% NaCl 溶液的分离率高达 90%~95%，并有较高的透水速率。

③聚吡嗪酰胺类。这类膜材料可用界面缩聚方法制得。

④聚酰亚胺类。聚酰亚胺具有很好的热稳定性和耐有机溶剂能力，是一类较好的膜材料。例如，聚酰亚胺膜对分离氢气有很高的效率。其中，Ar 为芳基，对气体分离从易到难的次序如下：H₂O, H(He), H₂S, CO₂, O₂, Ar(CO), N₂(CH₄), C₂H₆, C₃H₈。

聚酰亚胺溶解性差，制膜困难，因此开发了可溶性聚酰亚胺。

(4) 离子性聚合物类

离子性聚合物可用于制备离子交换膜。与离子交换树脂相同，离子交换膜也可分为强酸性阳离子膜、弱酸性阳离子膜、强碱性阴离子膜和弱碱性阴离子膜等。在淡化海水的应用中，

主要使用的是强酸型阳离子交换膜。

磺化聚苯醚膜和磺化聚砜膜是最常用的两种离子聚合物膜。

(5) 乙烯基聚合物类

用做膜材料的乙烯基聚合物包括聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚偏氯乙烯、聚丙烯酰胺等。共聚物包括：聚丙烯醇/苯乙烯磺酸、聚乙烯醇/磺化聚苯醚、聚丙烯腈/甲基丙烯酸酯、聚乙烯/乙烯醇等。聚乙烯醇/丙烯腈接枝共聚物也可用做膜材料。

二、无机膜

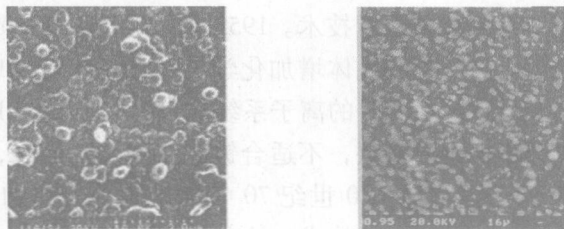
多孔无机分离膜主要由3层结构构成，即多孔载体、过渡层和表层。

多孔载体的作用主要是保证膜的机械强度，对这一层的要求是孔隙率和孔径都比较大，利于减小流体通过阻力，增大渗透流量。多空载体的孔径一般为 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ ，无机膜的形式有平板式、管式和多孔道蜂窝式，其中后两者居多。多孔载体通常是由三氧化二铝、二氧化锆、碳、金属、陶瓷、碳化硅等材料制成的。

过渡层是介于表层和多孔载体之间的中间层结构，也称为中层结构。过渡层的作用主要是防止表层（即活性分离层）制备过程中微细颗粒向多孔载体渗透。根据需要，过渡层可以是一层，也可以是多层，其孔径由多孔载体向上逐渐减小，以利于与活性表层匹配。通常情况下，过渡层的孔径为 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ ，每层厚度不大于 $40 \mu\text{m}$ 。

膜表层即活性分离层，可采用悬浮液涂层（如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）的方法在过渡层上涂孔径分布很窄的薄层，该层典型孔径为 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ ，可作为微孔滤膜。为使孔径更小，可采用纳米级颗粒，如被广泛采用的溶胶-凝胶法可以稳定纳米级颗粒并得到很薄的无缺陷表层。这种方法制得的膜通常具有超滤膜的性质。要想使膜用于反渗透和气体分离，则需将膜表层进一步致密化。有多种方法可使表层致密化，如蒸气沉积、表面扩散等，通常要对其内表面进行改性。

多孔载体和表层之间的过渡层的区别见图1-6。



(a) 过渡孔膜

(b) 微孔膜

图1-6 多孔载体和表层之间的过渡层的区别

与高分子膜相比，无机膜具有许多优良的特性。

①热稳定性好，即无机膜在 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ 的高温下使用时，仍然能够保持性能不变，这使采用膜分离技术进行高温气体净化具有了实用性。

②化学性质稳定，能耐有机溶剂、氟化物和强酸、强碱溶液，并且不被微生物降解。

③具有较大的强度，能在很大压力梯度下操作，不会被压缩和蠕变，机械性能好。

④与高分子膜不同，无机膜不会出现老化现象，只要不破损，就可长期使用，而且可以采用高压、反冲清洗、蒸气灭菌等技术再生。

⑤容易实现电催化和电化学活化。

⑥容易控制孔径大小和孔径尺寸以及分布，从而有效地控制分离组分的透过率和选择性。

由于目前制造技术水平的限制，无机膜也存在着许多不足之处，如质脆、易破损、加工

成本高、装填面积小、高温使用时密封困难、有缺陷时修复难度大、费用高等。

第四节 膜技术发展史及现状

一、国际膜科学技术的发展概况

化学镀膜最早用于在光学元件表面制备保护膜。随后,1817年,Fraunhofer在德国用浓硫酸或硝酸侵蚀玻璃,第一次偶然获得减反射膜;1835年以前,有人用化学湿选法淀积了银镜膜,这是世界上最早制备的光学薄膜。后来,人们在化学溶液和蒸气中镀制各种光学薄膜。20世纪50年代,除大块窗玻璃增透膜的一些应用外,化学溶液镀膜法逐步被真空镀膜法取代。

真空蒸发和溅射真空物理镀膜工艺,是迄今在工业领域制备光学薄膜的最主要的两种工艺。它们的大规模应用,实际上是在1930年出现了油扩散泵-机械泵抽气系统之后。

1935年,真空蒸发淀积的单层减反射膜研制成功,但它的最先应用是1945年以后镀制在眼镜片上。1938年,美国和欧洲一些国家研制出双层减反射膜,但直到1949年才制造出优质的产品。1965年,研制出宽带三层减反射系统。在反射膜方面,1937年,美国通用电气公司制造出第一盏镀铝灯,同年,德国制造出第一面医学用抗磨蚀硬铱膜。在滤光片方面,1939年,德国试验淀积出金属-介质薄膜 Fabry-Perot 型干涉滤光片。

在溅射镀膜方面,1858年前后,英国和德国的研究者先后于实验室中发现了溅射现象。该技术经历了缓慢的发展过程,直到1955年,Wehner提出高频溅射技术后,溅射镀膜才得以迅速发展,成为了一种重要的光学薄膜工艺。现有两极溅射、三极溅射、反应溅射、磁控溅射和双离子溅射等淀积工艺。

自20世纪50年代以来,光学薄膜在镀膜工艺和计算机辅助设计两个方面发展迅速。在镀膜方面,研究和应用了一系列离子基新技术。1953年,德国的 Auwarter 申请了用反应蒸发镀光学薄膜的专利,并提出用离子化的气体增加化学反应性的建议。1964年,Mattox在前人研究工作的基础上推出离子镀系统。那时的离子系统在10Pa压力和2kV的放电电压下工作,用于在金属上镀耐磨和装饰等用途的镀层,不适合镀光学薄膜。后来,研究了采用高频离子镀在玻璃等绝缘材料上淀积光学薄膜。20世纪70年代以来,研究和应用了离子辅助淀积、反应离子镀和等离子化学气相等一系列新技术。这些技术使用了带能离子,提供了充分的活化能,增加了表面的反应速度,提高了吸附原子的迁移性,避免形成柱状显微结构,从而不同程度地改善了光学薄膜的性能,是光学薄膜制造工艺研究和发展的方向。

二、我国膜科学技术的发展概况

我国膜科学技术的发展是从1958年研究离子交换膜开始的,至今已经走过了50多年的历程。我国膜工业的发展大致可以分为以下3个阶段。

第一阶段,也称为起步阶段。以1967年上海化工厂聚乙烯异相离子交换膜正式投产为标志,到20世纪80年代中期应用醋酸纤维素反渗透膜的湖州水处理设备厂投产为止。这一阶段重点发展异相离子交换膜的电渗析技术。异相离子交换膜的产量达到 $3 \times 10^5 \text{ m}^2$,占世界市场总量的1/3。同时,1965年开始的对反渗透技术的探索,1967年开始的全国海水淡化大会战,大大促进了我国膜科学技术的发展。电渗析、反渗透、超滤和微滤等各种膜、组件和装

置不断被研究开发出来。

第二阶段，也称为开发阶段，自 20 世纪 80 年代中期至 1995 年中国膜工业协会成立。国家把开发膜技术列入了科技攻关和发展计划，一些技术上成熟的膜工艺开始得到应用。在引进国外反渗透膜、元器件及产品的同时，新的膜品种陆续研制成功，加快了膜技术国产化的步伐，中国膜工业有了一定的规模。国内膜科学技术的学术团体不断组织各种技术培训班、技术交流会、展览会，有力地推动了膜技术的推广应用。

第三阶段，也称为发展阶段。1995 年中国膜工业协会的成立，标志着中国膜工业的发展进入了一个逐步规范、有序、快速发展的新阶段。作为高新技术的膜产业，受到社会各界的关注。国内膜企业如雨后春笋般兴起，尤其是大型企业的介入，为我国膜工业带来了更大的发展契机。同时，海德能、杜邦、陶氏、日东电工等世界知名大公司也进入了中国市场。

我国的膜工业已初具规模，超滤、微滤和电渗析产品已形成了自己的特色，不仅牢牢占据着中、低档产品的国内市场，而且还打进了国际市场。但是与世界上主要膜产品生产国相比，还存在膜品种少、生产规模小、质量不稳定、装置和技术比较落后的问题，尤其在反渗透、纳滤和人工脏器方面还主要依赖进口。渗透汽化、液膜、膜蒸馏、膜电极和无机膜等一批新型膜材料、膜分离过程还处于研制、开发阶段。

第二章 薄膜制备的物理方法

化学气相沉积方法由于所得到的薄膜材料是由反应气体通过化学反应而实现的,因此,反应物和生成物的选择具有一定的局限性。同时,由于化学反应需要在较高的温度下进行,基片所处的环境温度一般较高,限制了基片材料的选取。相对于化学气相沉积的这些局限性,物理气相沉积(PVD)则显示出独有的优越性,它对沉积材料和基片材料均没有限制。

物理气相沉积过程可概括为以下三个阶段。

①从源材料中发射出粒子。

②粒子输运到基片。

③粒子在基片上凝结、成核、长大、成膜。

由于粒子发射可以采用不同的方式,因而物理气相沉积技术呈现出多种不同形式,下面就每一种具体物理气相沉积技术加以详细介绍。

第一节 真空蒸发

一、真空蒸发沉积的物理原理

真空蒸发沉积薄膜具有简单便利、操作容易、成膜速度快、效率高等特点,是薄膜制备中使用最为广泛的技术。这一技术的缺点是,形成的薄膜与基片结合较差、工艺重复性不好。在真空蒸发技术中,只需要设置一个真空环境,在真空环境下,给待蒸发物提供足够的热量以获得蒸发所必需的蒸气压。在适当的温度下,蒸发粒子在基片上凝结,实现真空蒸发薄膜沉积。

大量材料都可在真空中蒸发,最终在基片上凝结形成薄膜。真空蒸发沉积过程由以下三个步骤组成。

①蒸发源材料由凝聚相转变成气相。

②在蒸发源与基片之间蒸发粒子的输运。

③蒸发粒子到达基片后凝结、成核、长大、成膜。

基片可以选用各种材料,根据所需的薄膜性质,基片可以保持在某一温度下。当蒸发在真空中开始时,蒸发温度会降低很多,正常蒸发所使用的压强一般为 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,这一压强能确保大多数发射出的蒸发粒子具有直线运动轨迹。基片与蒸发源的距离一般保持为 $10 \sim 50 \text{ cm}$ 。

大多数蒸发材料的蒸发是液相蒸发,也有一些属于直接固相蒸发。根据 Knudsen 理论,在 dt 时间内,从表面 A 蒸发的最大粒子数为 dN

$$\frac{dN}{Adt} = (2\pi mkT)^{-1/2} P$$

式中: P ——平衡压强, Pa ;

m ——粒子质量, kg ;

k ——玻耳兹曼常数, J/K;

T ——绝对温度, K。

在真空中, 单位面积清洁表面上粒子的自由蒸发率由 Langmuir 表达式给出

$$m_e = 5.83 \times 10^{-2} P(M/T)$$

式中: M ——气体的分子量;

P ——平衡蒸气压, 约为 1.33Pa。

蒸发粒子在基片上的沉积率取决于蒸发源的几何尺寸、蒸发源相对于基片的距离以及凝聚系数等因素。

在理想情况下, 蒸发源是一个清洁、均匀发射的点源, 基片为一个平面, 由 Knudsen 余弦定律所确定的沉积率随 $\cos\theta/r^2$ 变化而变化, 其中 r 为蒸发源到接收基片的距离, θ 为径向矢量与垂直于基片方向的夹角, 如图 2-1 所示。

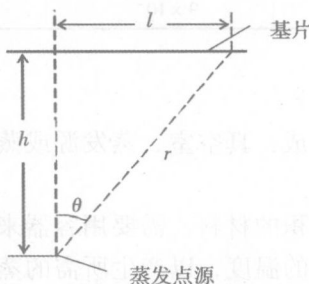


图 2-1 蒸发点源的发射

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{[1 + (l/h)^2]^{3/2}}$$

式中: d_0 ——在距点源正上方中心 h 处的沉积厚度;

d ——偏离中心 l 处的厚度。

如果蒸发源为一平行于基片的小平面蒸发源, 则

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{[1 + (l/h)^2]^2}$$

在真空蒸发过程中, 基片不仅受到蒸发粒子的轰击, 而且受到真空中残余气体的轰击。在真空蒸发过程中, 残余气体对薄膜生长和薄膜性质皆有重要影响。

首先, 蒸发粒子在蒸发源到基片的运输过程中可能与气体分子发生碰撞, 碰撞次数取决于分子的平均自由程, 没有发生碰撞的分子数

$$N = N_0 \exp(-L/\lambda)$$

式中: N_0 ——分子总数;

l ——通过距离;

λ ——残余气体的平均自由程。

通常薄膜沉积在压强为 1.33×10^{-3} Pa 或更高的真空下进行, 蒸发粒子与残余气体分子的碰撞数可以忽略不计, 因而, 蒸气粒子会沿直线行进。

其次, 薄膜会被真空系统中残余的气体严重污染, 这一污染源于沉积过程中残余气体分子对基片表面的撞击。残余气体分子的撞击率 N_g 由气体的运动学给出

$$N_g = 3.513 \times 10^{22} \frac{P_g}{(M_g T_g)^{1/2}}$$

式中： P_g ——温度为 T_g 时的平衡气体压强。

表 2-1 给出了 25℃ 时不同压强下空气的平均自由程和一些相关数据。从表中可以看出，在通常所使用的真空条件和沉积率为 0.1nm/s 的情况下，气体分子的冲击率是相当大的，这意味着如果气体的黏附系数不是小到可忽略的程度，会有大量的气体吸附在基片上。为尽可能减少杂质污染，系统应尽量采用超高真空 (1.33×10^{-7} Pa)。

表 2-1 在 25℃ 时空气的平均自由程及相关数据

压强/Pa	平均自由程/cm	分子间每秒碰撞数	撞击率/(cm^{-2}/s)	每秒单层数
1.33	0.5	9×10^4	3.8×10^{18}	4400
1.33×10^{-2}	51	900	3.8×10^{16}	44
1.33×10^{-3}	510	90	3.8×10^{15}	4.4
1.33×10^{-5}	5.1×10^4	0.9	3.8×10^{13}	4.4×10^{-2}
1.33×10^{-7}	5.1×10^6	9×10^{-3}	3.8×10^{11}	4.4×10^{-4}

二、真空蒸发技术

真空蒸发系统一般由三部分组成：真空室、蒸发源或蒸发加热装置、放置基片及给基片加热的装置。

在真空条件下，为了蒸发待沉积的材料，需要用容器来支撑或盛装蒸发物。同时，需要提供蒸发热，使蒸发物达到足够高的温度，以产生所需的蒸气压。在一定温度下，蒸发气体与凝聚相平衡过程中所呈现的压强称为该物质的饱和蒸气压。物质的饱和蒸气压随温度的上升而增大，一定的饱和蒸气压则对应着一定的物质温度。将物质在饱和蒸气压为 1.33Pa 时的温度定义为该物质的蒸发温度。为避免污染薄膜材料，蒸发源中所用的支撑材料在工作温度下必须具有可忽略的蒸气压。通常所用的支撑材料为难熔金属和氧化物。当选择某一特殊支撑材料时，一定要考虑蒸发物与支撑材料之间可能发生的合金化和化学反应等问题。支撑材料的形状主要取决于蒸发物。

重要的蒸发方法有电阻加热蒸发、闪烁蒸发、电子束蒸发、激光蒸发、电弧蒸发、射频加热蒸发等。

(一) 电阻加热蒸发法

常用的电阻加热蒸发法是将待蒸发材料放置在电阻加热装置中，通过电路中的电阻加热给待沉积材料提供蒸发热使其汽化。在这一方法中，经常使用的支撑加热材料是难熔金属钨、铱、钼，这些金属皆具有高熔点、低蒸气压的特点。支撑加热材料一般采用丝状或箔片形状，如图 2-2 所示。电阻丝和箔片在电路中的连接方式是直接将其薄端连接到较重的铜或不锈钢电极上。图 2-2 (a) 和图 2-2 (b) 所示的加热装置由薄的钨/钼丝制成（直径 0.5 ~ 1.27mm）。蒸发物直接置于丝状加热装置上，加热时，蒸发物润湿电阻丝，通过表面张力得到支撑。一般的电阻丝采用多股丝，可以比单股丝提供更大的表面积。这类加热装置有 4 个主要缺点：①只能用于金属或某些合金的蒸发；②在一定时间内，只有有限的蒸发材料被蒸发；③在加热时，蒸发材料必须润湿电阻丝；④一旦加热，这些电阻丝会变脆，如果处理不当甚至会折断。凹箔（见图 2-2 (c)）由钨、铱或钼薄片制成，厚度一般为 0.127 ~ 0.381mm。有少量的蒸发材料时最适合使用这种蒸发源装置。在真空中加热后，钨、铱或钼会变脆，特别是当它们与蒸发材料发生合金化时更是如此。氧化物涂层凹箔（见图 2-2 (d)）也常用做加热源，厚度约为 0.252mm 的钼或铱箔由一层较厚的氧化物所覆盖，