

薄膜材料

制备原理、 技术及应用

BOMO CAILIAO
ZHIBEI YUANLI JISHU
JI YINGYONG

唐伟忠 著

冶金工业出版社

薄膜材料制备原理、 技术及应用

唐伟忠 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社

1998

图书在版编目 (CIP) 数据

薄膜材料制备原理、技术及应用/唐伟忠.-北京:冶金工业出版社, 1998.5

ISBN 7-5024-2151-3

I. 薄… II. 唐… III. ①薄膜-生产工艺②塑料薄膜-塑料应用 IV. TQ320.72

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 04388 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑: 张卫 美术编辑: 王耀忠 责任校对: 栾雅谦

冶金工业出版社印刷厂印刷: 冶金工业出版社发行: 各地新华书店经销

1998 年 5 月第 1 版, 1998 年 5 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 7.625 印张; 204 千字; 232 页; 1-1500 册

16.00 元

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

在近几十年里，材料科学取得了长足的进展。具备各种优异性能的新材料层出不穷。材料的选择范围已经不再仅仅局限于少数几种传统材料，而是包括了种类繁多、性能和用途各异的成千上万种新型材料。

在材料科学的各分支中，薄膜材料科学的发展一直占据了极为重要的地位。薄膜材料是相对于体材料而言的，是人们采用特殊的方法，在体材料的表面沉积或制备的一层性质与体材料性质完全不同的物质层。薄膜材料受到重视的原因在于它往往具有特殊的材料性能或性能组合。

薄膜材料科学之所以能够成为现代材料科学各分支中发展最为迅速的一个分支，至少有以下三个方面的原因：

(1) 现代科学技术的发展，特别是微电子技术的发展，打破了过去体材料的一统天下。过去需要众多材料组合才能实现的功能，现在仅仅需要少数几个器件或一块集成电路板就可以完成。薄膜技术正是实现器件和系统微型化的最有效的技术手段。

(2) 器件的微型化不仅可以保持器件原有的功能并使之更强化，而且随着器件的尺寸减小并接近了电子或其他粒子量子化运动的微观尺度，薄膜材料或其器件将显示出许多全新的物理现象。薄膜技术作为器件微型化的关键技术，是制备这类具有新型功能器件的有效手段。

(3) 每种材料的性能都有其局限性。薄膜技术作为材料制备的有效手段，可以将各种不同的材料灵活地复合在一起，构成具有优异特性的复杂材料体系，发挥每种材料各自的优势，避免单一材料的局限性。

在这种意义上，现代材料科学技术已不再仅仅是局限于研究宏观体材料的成分、制备、处理、结构和性能之间关系的一门学

科。薄膜材料学作为材料科学的一个快速发展的分支，在科学技术以及国民经济的各个领域发挥着越来越大的作用。下表按材料性质列出了薄膜材料的一些典型应用。

薄膜材料的性质及典型应用

材料性质	薄膜应用
光学性质	反射涂层和减反涂层 干涉滤色镜 装饰性涂层 光记录介质 光波导
电学性质	绝缘薄膜 导电薄膜 半导体器件 压电器件
磁学性质	磁记录介质
化学性质	扩散阻挡层 防氧化或防腐蚀涂层 气体或液体传感器
力学性质	耐磨涂层 显微机械
热学性质	防热涂层 光电器件热沉

作为材料科学的一个分支，薄膜材料学将涉及以下几个方面的内容：

- (1) 薄膜材料的制备手段；
- (2) 薄膜材料的形核与生长理论；
- (3) 薄膜材料的表征技术；
- (4) 薄膜材料的体系、性能及应用。

显然，上述内容既包含了材料科学最基本的原理，又包括了薄膜材料科学本身的特殊规律性和研究方法；既涉及到了必要的理论基础，又不可避免地包括各种薄膜技术的实验方法。由于薄膜材料种类及使用目的的多样性，以及薄膜材料制备方法和表征手段

的种类繁多,因而在有限的篇幅内将不可能完全概括薄膜材料科学的所有内容。考虑到这一点,本书将把讨论的重点限制在薄膜材料最基本的制备、表征方法,最基本的生长理论以及少数典型的薄膜材料应用实例方面。希望读者在阅读过本书之后,能对薄膜材料科学最基本的原理及方法有一概括性的了解。至于许多更为专门的有关薄膜材料的实验技术、制备方法和生长理论的论述,读者可进一步参考其他专著以及有关的原始文献。

在内容的编排上,本书的第一章介绍了在薄膜技术中涉及到的真空技术基础知识,包括气体分子运动论的基本概念和真空的获得及测量方法。第二、第三、第四章依次对蒸发法、溅射法等物理气相沉积技术以及化学气相沉积技术制备薄膜的原理和方法进行了讨论。在第五章中,我们将从理论和实验两个方面详细讨论薄膜的形核及生长理论,并对薄膜材料应用所涉及的薄膜应力和附着力问题进行了简单介绍。在第六章中,我们将围绕薄膜技术中涉及到的薄膜厚度、薄膜微观结构及成分的分析表征方法展开讨论。最后一章则有选择地简要介绍了薄膜材料在五个不同领域中的应用,其目的是使读者进一步熟悉薄膜材料广泛的应用领域及其发展方向。

由于作者的水平所限,书中一定存在不少疏漏甚至是谬误之处,恳请读者给予批评和指正。

作 者

1998年1月

目 录

前 言

1 薄膜制备的真空技术基础	(1)
1.1 气体分子运动论的基本概念	(1)
1.1.1 气体分子的运动速度及其分布	(1)
1.1.2 气体的压力和气体分子的平均自由程	(3)
1.1.3 单位面积上气体分子的碰撞频率	(4)
1.2 气体的流动状态和真空的获得	(5)
1.2.1 气体的流动状态	(5)
1.2.2 气体管路的流导	(7)
1.2.3 真空抽速	(8)
1.3 真空泵简介	(10)
1.3.1 旋转式机械泵	(11)
1.3.2 罗茨真空泵	(13)
1.3.3 油扩散泵	(13)
1.3.4 涡轮分子泵	(14)
1.3.5 低温吸附泵	(15)
1.3.6 溅射离子泵	(17)
1.4 真空的测量	(18)
1.4.1 热偶真空规和皮拉尼真空规	(19)
1.4.2 电离真空规	(20)
1.4.3 薄膜真空规	(21)
2 薄膜的物理气相沉积(I)——蒸发法	(23)
2.1 物质的热蒸发	(24)

2.1.1 物质的蒸发速度	(24)
2.1.2 元素的蒸气压	(24)
2.1.3 化合物和合金的蒸发	(27)
2.2 薄膜沉积的厚度均匀性和纯度	(29)
2.2.1 薄膜沉积的方向性和阴影效应	(29)
2.2.2 蒸发沉积薄膜的纯度	(33)
2.3 真空蒸发装置	(34)
2.3.1 电阻式加热装置	(35)
2.3.2 电子束加热装置	(36)
2.3.3 电弧加热装置	(37)
2.3.4 激光加热装置	(38)
3 薄膜的物理气相沉积(II)——溅射法及其他 PVD 方法	(41)
3.1 辉光放电与等离子体	(41)
3.1.1 气体辉光放电的物理基础	(42)
3.1.2 辉光放电中的碰撞过程	(47)
3.2 物质的溅射现象	(48)
3.2.1 溅射产额	(49)
3.2.2 合金的溅射和沉积	(53)
3.3 溅射沉积装置	(55)
3.3.1 直流溅射	(55)
3.3.2 射频溅射	(56)
3.3.3 磁控溅射	(59)
3.3.4 反应溅射	(61)
3.3.5 偏压溅射	(62)
3.4 其他物理气相沉积方法	(64)
3.4.1 离子镀	(65)
3.4.2 反应蒸发沉积	(66)
3.4.3 离子束辅助沉积	(67)

3.4.4 离化原子团束沉积	(69)
4 薄膜的化学气相沉积	(73)
4.1 化学气相沉积所涉及的化学反应类型	(73)
4.1.1 热解反应	(73)
4.1.2 还原反应	(74)
4.1.3 氧化反应	(74)
4.1.4 化合反应	(74)
4.1.5 歧化反应	(75)
4.1.6 可逆反应	(75)
4.1.7 气相输运	(76)
4.2 化学气相沉积过程的热力学	(76)
4.2.1 化学反应的自由能变化	(77)
4.2.2 化学反应的速度	(79)
4.2.3 化学反应路线与由能变化	(84)
4.2.4 化学反应平衡的计算	(85)
4.3 气体的输运特性	(88)
4.3.1 流动气体的边界层及影响因素	(88)
4.3.2 扩散与对流	(90)
4.4 薄膜生长动力学	(91)
4.4.1 生长速度的一致性	(91)
4.4.2 温度对沉积速度的影响	(93)
4.5 化学气相沉积装置	(96)
4.5.1 高温和低温 CVD 装置	(97)
4.5.2 低压 CVD 装置	(98)
4.5.3 等离子体增强 CVD 装置	(99)
4.5.4 激光辅助 CVD 装置	(102)
4.5.5 金属有机化合物 CVD 装置	(103)

5 薄膜的生长过程和薄膜结构	(105)
5.1 薄膜生长过程概述	(105)
5.2 新相的自发形核理论	(107)
5.3 薄膜的非自发形核模型	(110)
5.3.1 非自发形核过程的热力学	(110)
5.3.2 薄膜的形核率	(112)
5.3.3 衬底温度和沉积速率对形核过程的影响	(114)
5.4 连续薄膜的形成	(116)
5.4.1 奥斯瓦尔多吞并过程	(117)
5.4.2 熔结过程	(118)
5.4.3 原子团的迁移	(119)
5.5 薄膜生长过程与薄膜结构	(119)
5.5.1 薄膜生长的晶带模型	(119)
5.5.2 纤维状生长模型	(123)
5.6 非晶薄膜	(126)
5.7 薄膜的外延生长	(129)
5.7.1 点阵失配与外延缺陷	(129)
5.7.2 半导体的外延生长方法	(132)
5.8 薄膜生长过程的实际模拟	(134)
5.9 薄膜中的应力和薄膜的附着力	(136)
5.9.1 薄膜中应力的测量	(137)
5.9.2 热应力和生长应力	(140)
5.9.3 薄膜界面形态和界面附着力	(143)
6 薄膜材料的表征方法	(147)
6.1 薄膜厚度测量技术	(148)
6.1.1 薄膜厚度的光学测量方法	(148)
6.1.2 薄膜厚度的机械测量方法	(155)
6.2 薄膜结构的表征方法	(159)

6.2.1 扫描电子显微镜	(159)
6.2.2 透射电子显微镜	(162)
6.2.3 X射线衍射方法	(167)
6.2.4 低能电子衍射和反射式高能电子衍射	(169)
6.3 薄膜成分的表征方法	(172)
6.3.1 原子内的电子激发及相应的能量过程	(173)
6.3.2 X射线能量色散谱	(177)
6.3.3 俄歇电子能谱	(178)
6.3.4 X射线光电子能谱	(181)
6.3.5 卢瑟福背散射技术	(183)
6.3.6 二次离子质谱	(185)
7 薄膜材料及其应用	(189)
7.1 耐磨及表面防护涂层	(189)
7.1.1 硬质涂层	(191)
7.1.2 热防护涂层	(196)
7.1.3 防腐涂层	(198)
7.2 金刚石薄膜	(199)
7.2.1 金刚石薄膜的制备技术	(201)
7.2.2 金刚石薄膜的应用	(205)
7.3 集成电路及能带工程	(207)
7.3.1 集成电路制造技术	(208)
7.3.2 发光二极管和异质结激光器	(209)
7.3.3 超晶格、量子阱和能带工程	(212)
7.4 集成光学器件	(216)
7.4.1 集成光波导和光学器件	(216)
7.4.2 集成光学器件材料	(218)
7.5 磁记录薄膜和光存储薄膜	(219)
7.5.1 复合磁头和薄膜磁头	(221)
7.5.2 磁记录介质薄膜及其制造技术	(224)

7.5.3 光存储介质概况	(226)
7.5.4 磁光存储	(228)
7.5.5 相变光存储	(230)
参考文献	(232)

1 薄膜制备的真空技术基础

几乎所有薄膜材料的制备、处理和表征都是在真空或者较低的气压条件下进行的，或者涉及到气相的产生、运输或反应的过程。因此，有关气体的基本性质、真空的获得和测量等方面的知识是了解薄膜材料技术的基础。在这一章中，我们将首先回顾气体的基本性质，然后对最常用的真空技术基础知识进行简单的介绍。

1.1 气体分子运动论的基本概念

1.1.1 气体分子的运动速度及其分布

经典的气体分子运动论认为，气体的大量分子每时每刻都处在无规则的热运动之中，其平均运动速度取决于气体具有的温度。同时，在气体分子之间和气体分子与容器器壁之间将发生不断的相互碰撞，其结果之一是使气体分子的速度服从一定的统计分布，其二是气体本身对外显示出一定的压力。

理想气体是人们对于实际气体的性质进行简化之后导出的气体模型。对理想气体来说，气体分子之间除了相互碰撞的瞬间之外，完全不存在相互作用，即它们可以被看作是相互独立运动的硬球，而且硬球的半径远远小于球与球之间的距离。在一般的温度和压力条件下，所有的气体都可以被看作是理想气体。

气体分子热运动速度 v 的分布可以用麦克斯威尔-玻耳兹曼(Maxwell-Boltzmann)分布描述为

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M}{2RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (1-1)$$

其中 M 为气体分子的相对原子质量， T 为热力学温度， R 为气体

常数。上式表明，气体分子的速度分布只取决于分子的相对原子质量 M 与气体的热力学温度 T 的比值。由麦克斯威尔-玻尔兹曼分布还可知道，气体分子运动速度的三个分量 $v_i (i=x, y, z)$ 均满足分布函数

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-\frac{M v_i^2}{2RT}} \quad (1-2)$$

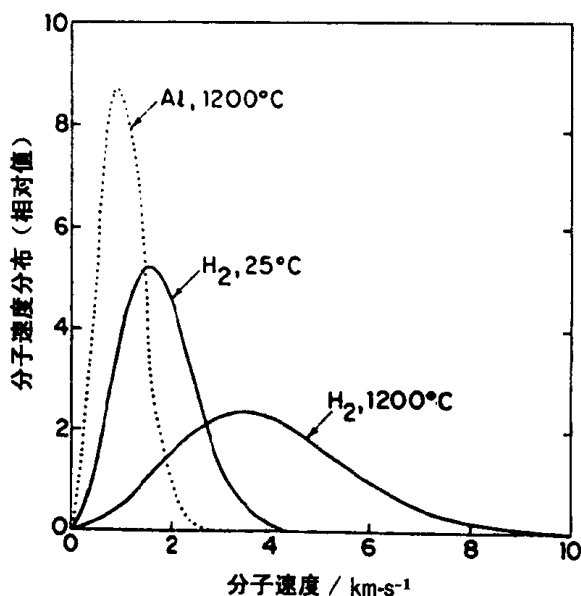


图 1.1 氢气和 Al 蒸气分子在不同温度条件下的速度分布

图 1.1 是氢气和 Al 元素的蒸气在不同温度条件下的速度分布函数曲线。由图中曲线我们可以看出，气体分子的速度具有很大的分布区间。温度越高，气体分子的相对原子质量越小，分子的平均运动速度越大。

由式 1-1 可以求出气体分子的平均速度为

$$v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1-3)$$

因此，不同气体分子的平均速度也与 M/T 的比值有关。

在常温下，气体分子的运动速度是很高的。比如对于空气来

说, 在 300K 时, $v_a \approx 4.6 \times 10^2 \text{m/s}$ 。同时, 由气体分子的速度分布函数还可以证明, 每摩尔气体的动能将只与温度有关, 它等于 $(3/2)RT$ 。

1.1.2 气体的压力和气体分子的平均自由程

气体分子对于容器器壁的持续碰撞表现为气体对于外界的压力。气体分子运动论指出, 气体的压力 p 与气体分子的动能, 或者说是与气体的温度成正比

$$p = \frac{n\pi M v_a^2}{8N_A} = \frac{nRT}{N_A} \quad (1-4)$$

其中, n 为单位体积内的分子数, N_A 为阿伏伽德罗(Avogadro)常数, n/N_A 即是单位体积内气体分子的摩尔数。式 1-4 被称为理想气体定律, 即满足这一公式所描述的性质的气体就属于理想气体。

气体压力的单位有许多种, 它们之间的变换关系在一般介绍真空技术的书籍(如兰州物理研究所达道安主编的《真空设计手册》)中均可查阅到。本书采用国家标准规定采用的 Pa(或 MPa、GPa)作为压力的基本单位。

气体分子的平均自由程 λ 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。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, 其中 d 相当于分子的有效半径。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。若设第一个分子的直径为 $2d$ 的话, 另一个分子的半径可以被忽略不计, 即它被看做是一个质点。在一个自由程范围内, 第一个分子扫过的空间为 $\pi d^2 \lambda$ 。因此, 每一次碰撞发生的条件为

$$n\pi d^2 \lambda = 1 \quad (1-5)$$

n 仍为单位体积内的分子数。对于空气来讲, 在常温常压条件下, 设 $d=0.5\text{nm}$, 则 $\lambda \approx 50\text{nm}$ 。

由于分子的碰撞间隔时间可以表达为 λ/v_a , 因而对于空气来

说，上述分子自由程相当于每个分子每秒要进行 10^{10} 次的碰撞。因而在一般情况下，分子运动的轨迹并不是一条直线，而是一条在不断碰撞时改变方向的折线。因此，尽管分子的运动速度很大，但在单位时间内其定向运动的距离却很小。

由于单位体积内的气体分子数 n 与气体压力 p 成正比，因而分子的平均自由程将与气体的压力呈反比，即气体分子自由程随着气体压力的下降而增加。在气体压力低于 0.1Pa 的情况下，气体分子间的碰撞几率已很小，气体分子的碰撞将主要是其与容器壁间发生的碰撞。

1.1.3 单位面积上气体分子的碰撞频率

真空及薄膜技术中常用到的另一个物理量是气体分子对于单位表面的碰撞频率，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，它的单位表面积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

$$\Phi = \frac{nv_a}{4} \tag{1-6}$$

这里， v_a 和 n 分别是分子的平均速度和气体分子的密度，因子 $1/4$ 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。将式 1-3 和 1-4 代入上式后求出

$$\Phi = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi MRT}} \tag{1-7}$$

即气体分子的通量将与压力呈正比，但与温度和相对原子质量乘积的 $1/2$ 次方成反比。上一结果又被称为克努森(Knudsen)方程，它是真空和薄膜沉积技术中最常用的方程之一。

作为上式的一个应用，我们计算一下在高真空的条件下，清洁衬底被环境中的杂质气体污染所需的时间。假设每一个向衬底运动过来的气体分子都是杂质，且每一个分子都被衬底所俘获。由式 1-7 可求出衬底完全被一层杂质气体分子覆盖所需要的时间为

$$\tau = \frac{N}{\Phi} = \frac{N\sqrt{2\pi MRT}}{N_A p} \quad (1-8)$$

其中 N 为衬底单位表面的原子数。上式表明, 在大气条件下, 洁净衬底被污染所需的时间约为 $3.5 \times 10^{-9} \text{s}$, 而在 10^{-8}Pa 的高真空中, 上述时间可延长至 10h 左右。这说明了在薄膜技术中获得和保持适当的真空环境的极端重要性。

真空度可以被人为地粗略划分为

低真空	$>10^2 \text{Pa}$
中真空	$10^2 \sim 10^{-1} \text{Pa}$
高真空	$10^{-1} \sim 10^{-5} \text{Pa}$
超高真空	$<10^{-5} \text{Pa}$

不同的薄膜制备和分析技术对于真空度的要求是不同的。一般说来, 真空蒸发方法沉积薄膜所需要的真空度应属于高真空和超高真空范围($<10^{-3} \text{Pa}$), 溅射沉积技术和低压化学气相沉积技术需要的真空度分别为中、高真空范围($10^{-2} \sim 10 \text{Pa}$)和中、低真空范围($10 \sim 100 \text{Pa}$), 电子显微技术需要维持的分析环境一般属于高真空范围, 而各种材料表面分析技术则需要超高真空系统维持其工作。

1.2 气体的流动状态和真空的获得

1.2.1 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动。只有在空间存在宏观压力差的情况下, 气体作为一个整体才会产生宏观的定向流动。

气体的流动状态根据气体容器的几何形状、气体的压力、温度以及气体的种类不同而存在很大的差别。在高真空环境下, 气体的分子除了与容器壁碰撞以外, 几乎不发生气体分子间的相互