

薄膜制备技术 及其应用

金曾孙 编著

吉林大学出版社

前 言

随着现代科学技术的飞速发展，近年来薄膜制备技术得到了迅速发展，并在高技术、新材料领域中起着举足轻重的作用。

由于薄膜制备技术内容繁多，所涉及面广，而且近年来发展迅速，不断地出现新技术、新方法，因此比较全面地介绍薄膜制备技术的全部内容和最新发展状况是一件很难的事情。据了解，还没有一本比较全面介绍薄膜制备技术的书。

近十年来，我国的薄膜制备技术也得到了较快的发展，研究单位越来越多，研究内容越来越广泛，研究人员也不断增加。

作者基于几年来的实际工作经验，在查阅了大量有关文献资料的基础上编写了这本书。在编写过程中力求较全面介绍有关内容，而且尽量引用较新的实验数据和技术资料，反映当前的实际发展水平。但是，由于作者的水平有限，在书中难免出现不少错误和不当之处，恳切希望广大读者批评指正。

本书在编写过程中得到了吉林大学原子与分子物理研究所邹广田教授的大力支持，在此表示感谢。

作 者
1988年8月

目 录

第一章 薄膜材料

§ 1.1 薄膜材料的特性.....	1
§ 1.2 薄膜制备方法的分类及特点.....	3
§ 1.3 薄膜制备方法和制备条件的选择.....	6
§ 1.4 薄膜的物性测量方法.....	9

第二章 真空蒸镀方法

§ 2.1 蒸发过程	13
§ 2.2 成核过程	21
§ 2.3 薄膜的形成	30
§ 2.4 蒸发源	32
§ 2.5 特殊的蒸发技术	39
§ 2.6 真空蒸镀装置	49
§ 2.7 合金和化合物薄膜的真空蒸镀	53

第三章 溅射沉积方法

§ 3.1 溅射率	56
§ 3.2 溅射机理	68
§ 3.3 溅射粒子	75
§ 3.4 放电特性	79
§ 3.5 溅射装置	87
§ 3.6 溅射法的特点	95
§ 3.7 氧化物薄膜的制备.....	100
§ 3.8 氮化物、碳化物及硅化物薄膜的制备.....	105

§ 3.9 非晶薄膜和其他薄膜的制备.....	108
-------------------------	-----

第四章 化学气相沉积方法 (CVD 方法)

§ 4.1 基本原理.....	112
§ 4.2 CVD 装置	118
§ 4.3 薄膜材料的 CVD 生长	123

第五章 等离子体化学气相沉积 (PCVD) 方法和等离子体氧化方法

§ 5.1 PCVD 方法的基本原理	132
§ 5.2 PCVD 装置	137
§ 5.3 用 PCVD 方法制备的薄膜材料	142
§ 5.4 等离子体氧化.....	148
§ 5.5 等离子体氧化装置.....	151
§ 5.6 等离子体氧化膜.....	154

第六章 电解镀和无电解镀方法

§ 6.1 电解镀的方法.....	157
§ 6.2 无电解镀方法.....	161
§ 6.3 阳极氧化方法.....	163

第七章 膜厚检测方法

§ 7.1 天平法.....	167
§ 7.2 电学方法.....	171
§ 7.3 光学方法.....	175
§ 7.4 辐射吸收法和辐射发射法.....	181

第八章 薄膜材料在电磁学领域中的应用

§ 8.1 导电薄膜的应用.....	183
§ 8.2 半导体薄膜的应用.....	193
§ 8.3 介电体薄膜的应用.....	217
§ 8.4 超导薄膜的应用.....	221
§ 8.5 磁性薄膜的应用.....	224

第九章 薄膜材料在光学和机械领域中的应用

§ 9.1 光学膜.....	229
§ 9.2 薄膜光波导元件.....	234
§ 9.3 光功能元件.....	241
§ 9.4 表面保护膜和润滑膜.....	249

附录一 薄膜材料的种类和用途	254
----------------------	-----

附录二 薄膜的制备方法和特点	255
----------------------	-----

附录三 化合物薄膜的种类和制备方法	256
-------------------------	-----

附录四 耐热材料	262
----------------	-----

附录五 固体及液体元素的熔解和蒸发数据.....	264
--------------------------	-----

附录六 化合物的蒸气压、熔点和蒸气成分.....	274
--------------------------	-----

附录七 元素周期表	280
-----------------	-----

主要参考书	281
-------------	-----

第一章 薄膜材料

薄膜材料的制备方法和形成过程完全不同于块状材料，这些差别使它具有完全不同于块状材料的许多独特的性质。

§ 1.1 薄膜材料的特性

近年来，在超高压、超高温和超细粒子等极端条件下以及宇宙空间无重力状态的特殊环境中进行合成或加工，得到了用从前的普通材料合成技术不能得到的新材料。

经过原子过程形成的薄膜材料，作为开发新材料的合成技术，近年来引起了人们的极大兴趣和重视，得到迅速发展。人们用新的技术实现材料的薄膜化、形成多层结构、制造新的器件等的愿望，已逐渐变成现实。人工超晶格、薄膜弹性表面波器件和薄膜光集成电路等就是最好的例子。

由于薄膜材料制备过程的特殊性，导致薄膜材料所特有的性质和形状效应。由于合成块状材料的原料粒子的最小尺寸为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ ，而薄膜是由尺寸为 $\text{\AA}$ 数量级的原子或分子构成的超细粒子形成的，因此块状材料不能形成或很难形成的结构在薄膜化过程中却很容易形成。

Bell 实验室的 Read 发现，正常的块状 Ta 材料的结构是体心立方，薄膜化使其结构变成四方晶体，叫做 $\beta\text{-Ta}$ ，它具有良好的电阻特性。薄膜化工艺使许多物质容易变成非晶结构，而且在超薄膜中看到的小于 $100\text{\AA}$ 的岛状结构和在多晶薄膜中看到的纤维结构都是薄膜材料所特有的结构特性。

由于薄膜化过程的特殊性而出现的异常结构和形状效应，使它的机械性质、载流子输运机构、超电导、磁性、光学和热学性质不同于块状材料。例如，薄膜材料具有相当大的缺陷密度，因此其中的载流子迁移率明显减小。薄膜一般都制备在基板上，由于薄膜和基板的热膨胀系数不同，加热时在薄膜中产生很大的内应力，使薄膜的超导转变温度升高。

除了材料的物性和应用外，材料的薄膜化可以节省资源，而且对于减少公害也是相当重要的。一般来说，材料的特性主要是取决于材料的表面性质，因此，在需要使用有毒或贵重材料时，可以在别的母体材料表面镀一层有毒或贵重材料，这样可以做到既省资源又无公害。

§ 1.2 薄膜制备方法的分类和特点

薄膜的制备方法分为物理方法和化学方法两大类。具体的制备方法的分类如图 1.1 所示。

1. 物理方法

制备薄膜所用的物理方法通常叫做物理气相沉积方法 (Physical Vapour Deposition (PVD))，根据沉积过程的差异又分为热蒸发气相沉积法和溅射气相沉积法。

热蒸发气相沉积法又叫真空蒸镀方法，它是在真空下加热蒸发材料（蒸镀材料），使其蒸发粒子沉积在基板表面形成薄膜的一种方法。按照加热方式，热蒸发气相沉积方法分为电阻加热、闪电加热、激光加热和电子束加热等真空蒸镀方法。其中电阻加热方法是最常用的方法，它是用钨、钼和钽等灯丝直接加热蒸发材料，或者把蒸发材料放在坩埚里间接加热。高熔点材料一般用电子束加热方法。石墨等物质用电弧沉积方法。

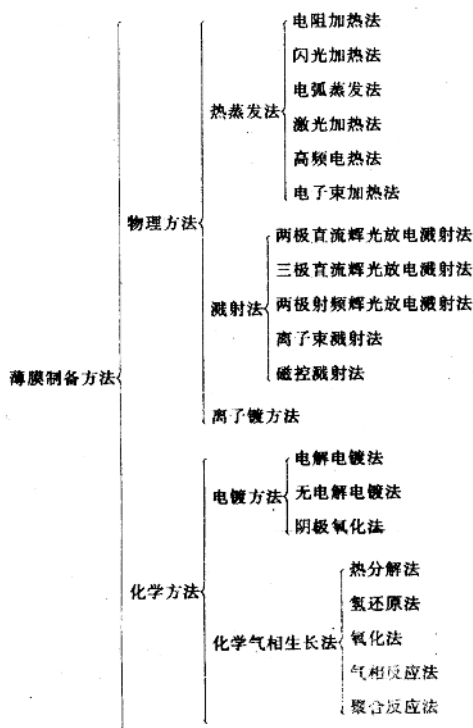


图 1.1

溅射沉积方法 (Sputtering Deposition) 是用离子束轰击靶物质, 与靶表面原子或分子发生弹性或非弹性碰撞, 结果部分靶表面原子或分子蒸发出来, 沉积在基板上形成薄膜。根据气体的离化和等离子体的产生方法、电源种类和电极结构之不

同，溅射装置也分几种类型。离子束溅射装置，在离子室中形成离子，然后进入到溅射室溅射靶物质。其他溅射装置都采用辉光放电阴极溅射方法，它们没有单独的离子室。溅射沉积方法直接通过溅射蒸发靶物质形成薄膜，因此高熔点和合金等用溅射方法很容易实现薄膜化。在溅射沉积过程中，靶物质和溅射气体成分经过化学反应，在基板上形成化合物薄膜，这种方法叫做反应溅射方法或活性溅射方法。为了制备高纯度薄膜，在基板上加偏压，这种方法叫做偏压溅射方法。

在溅射沉积过程中，工作气压低于维持冷阴极直流辉光放电的气压（13.3~133Pa），叫做低气压溅射。三极直流辉光放电溅射（DC-Triode Glow Discharge Sputtering）、两极射频辉光放电溅射（RF-Diode Glow Discharge Sputtering）、磁控溅射（Magnetron Sputtering）和离子束溅射（Ion Beam Sputtering），均属于低气压溅射。一般来说，溅射气压低，膜的纯度高，生长速度快。其中磁控溅射，薄膜生长速度最快，因此又叫做快速溅射沉积方法。

离子镀（Ion Plating）是 Mattox 首先提出来的，其目的是为了提高薄膜的附着力。离子镀是把蒸发粒子变成离子，并且通过电场加速后沉积在基板上形成薄膜。这时蒸发粒子在通过等离子体时变成离子。离子镀又叫做离子电镀，是代替湿式电镀的新的无公害的电镀工艺。

2. 化学方法

制备薄膜的化学方法通常叫做化学气相沉积方法，即 CVD〔Chemical Vapour Deposition (CVD)〕方法。化学气相沉积方法是在高温条件下通过卤化物、氢化物和硫化物等的氧化、还原、聚合，或其他的某种化学反应过程，在基板上形成薄膜的方法。化学气相沉积方法可分为在大气压下进行的大气

压 CVD 方法和在真空下进行的减压 CVD 方法。过去，在半导体制备工艺中，钝化膜 SiO_2 都是用大气压 CVD 方法制备的。近年来，为了改进 SiO_2 膜的质量，广泛采用了减压 CVD 方法。但是减压 CVD 方法一般要在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的高温下工作。最近，为了在低温下制备各种薄膜材料，开发了用等离子体激发的低温减压 CVD 方法，叫做等离子体化学气相沉积法 (Plasma Chemical Vapour Deposition)，即 PCVD 法。等离子体可以用直流辉光放电、高频辉光放电和微波辉光放电等方法产生，也可以用激光产生。在实验室和工业生产中最常用的等离子体产生方法是高频辉光放电方法。高频 PCVD 装置有电容耦合型和电感耦合型两种。有机高分子膜的制备方法有电子束聚合法 (Electron Beam Polymerization)、紫外光聚合法 (Ultraviolet Light Polymerization) 和等离子体聚合法，其中等离子体聚合法实际上是 PCVD 方法的一种。

3. 新的薄膜制备方法

近年来，薄膜化技术得到迅速发展，研制出各种新的制备技术和制备装置。

真空蒸镀法和化学电镀法的使用历史较长，在工业生产中得到了广泛的应用。但是，这些方法适用于单元物质和简单化合物的薄膜化。为了实现更广泛范围内的薄膜化，近年来对原有方法进行了积极的改进，取得了明显的效果，用计算机控制的分子束外延生长法就是最有代表性的例子，从原理上讲它是热沉积方法。用分子束外延方法可以制备人工超晶格薄膜材料。近来，不仅对半导体材料而且对金属材料也广泛开展了超晶格结构的研究。

目前，薄膜化工艺正往低温方向发展。以溅射法、离子镀和等离子体化学气相沉积法为代表的离子过程，就满足上述低

温化的要求。近年来，高速磁控溅射方法代替电子束沉积方法，广泛应用于半导体薄膜材料的制备。离子镀方法在蒸发源和蒸发粒子的离子化方法上也进行了各种改进。最近又提出了类似于离子镀方法的离子分子群束沉积法 (Ionized Cluster Beam Deposition)，用蒸发源形成由 1000 个左右的分子组成的分子团，在等离子体中离化后被加速，并沉积在基板上形成薄膜。当分子团和基板表面碰撞时，分子团中的分子在基板表面上有效地移动，增加吸附分子的迁移率，从而在更低的温度下形成单晶薄膜。

§ 1.3 薄膜制备方法和制备条件的选择

1. 薄膜制备方法的选择

用真空蒸镀、溅射沉积和离子镀等物理方法可以制备几乎所有单元素的薄膜材料。在制备半导体薄膜材料中所遇到的主要问题是其组成、结晶性、杂质浓度及分布等。一般来说，化学气相沉积方法更适合于半导体薄膜材料的制备，目前通常采用 PCVD 方法制备各种半导体薄膜材料，其中包括化合物半导体薄膜材料的制备。到底选择哪种方法，可以根据所要制备的薄膜材料、基板材料以及应用要求慎重确定。

蒸发粒子能量小的真空蒸镀方法，适用于制备半导体器件的配线电极和钝化膜等。采用蒸发粒子能量大的溅射沉积方法时，应考虑溅射损伤标准和防止损伤方法。但是，采用溅射沉积方法可以降低基板温度，得到用其他方法很难得到或者不能得到的新的薄膜材料。在制备过程中，若需要掺杂，可以采用 PCVD 方法。此时用气体原料，可以得到均匀掺杂的薄膜材料。

2. 薄膜制备条件的选择

在薄膜化过程中,正确控制薄膜的制备条件极其重要,因为薄膜材料的性质与制备条件具有密切的关系.制备条件与制备方法、薄膜材料和应用要求等有关.最佳制备条件的建立需要经过反复试验.

在真空蒸镀方法中,应当适当选择使用加热器和舟的材料,确定适当的蒸发温度、基板温度、工作压力等.基板温度过高,容易使沉积膜再蒸发.

在溅射方法中,应适当选择靶材料及其形状、溅射气体、基板温度、工作气压以及溅射功率等.

采用化学气相沉积方法,应适当选择气体原料、气体浓度、气体流量、工作压力和基板温度等.采用等离子体化学气相沉积方法,除上述条件外,还要考虑电源功率密度等.在上述各种方法的制备条件中,其共同点是要适当选择基板温度和工作气压.实践证明,基板温度对薄膜的各种性质的影响甚大,是重要的制备条件之一.

3. 基板材料的选择

在薄膜的制备过程中,基板的选择和处理与其他制备条件同样重要,有时可能更重要.基板材料大致可分为玻璃、陶瓷和单晶,前两者用于非晶和多晶薄膜材料的制备,后者适用于单晶薄膜材料的外延生长.选择基板材料,要考虑它的热学、光学、电学、化学和机械等性质,还要考虑市场供应情况、价格、形状、尺寸、表面光洁度和加工难易程度等.

玻璃的主要成分是 SiO_2 . 为了使之容易溶解和改性,一般都掺杂.按照杂质种类,玻璃可分为铅玻璃、硼硅酸玻璃和高硅酸玻璃等,其中最常用的玻璃为后两种.高硅酸玻璃的代

表是石英玻璃。它的特点是杂质含量少，各种性质稳定，适合于做基板材料。

最常用的陶瓷基板材料为 Al_2O_3 ，它和玻璃基板相比，耐热性能好，但是它的表面光洁度差，其表面需要研磨和抛光。

使用单晶基板时，应当考虑薄膜和基板材料的外延关系。最常用的单晶基板材料为 Si、Ge 和蓝宝石单晶。

4. 基板表面清洗

基板表面的污染物会影响在其表面形成的薄膜的性质，因此，必须清洗好基板表面，以除去其表面的污染物。

基板表面清洗方法主要有：手工清洗方法，用化学溶剂溶解污染物的方法，超声波清洗方法和离子轰击方法。

手工清洗方法的使用历史最早，而且是最简单而常用的方法。它主要用于清洗玻璃基板。首先用肥皂洗好手，用纱布沾上肥皂擦好玻璃基板表面，然后用流水冲好。经过这一过程后，当用手指用力擦玻璃表面感觉滑溜溜时，说明还附着污染物；如果很快感觉到强烈的摩擦感，说明已达到清洗的目的。这时，停止用手直接操作。用镊子夹好，在流水中抖动后，放入沸腾的纯酒精中，然后使基板的蒸镀面与酒精表面垂直，从酒精中取出来，并且用干燥剂使它尽快干燥。也可以使用以酒精彻底脱脂的纱布擦拭。

化学溶剂清洗方法经常用来清洗油脂性污染物。根据所用的基板材料，选用适当的化学溶剂。例如，当玻璃基板污染不严重时，可以依次使用丙酮、酒精和流水清洗干净。

超声波清洗方法对除去油脂类污染物是相当有效的。首先把基板放入超声波清洗容器中，然后依次放入中性洗涤剂、蒸馏水和酒精，进行超声波清洗。超声波清洗器有低频型和高频型，对污染不严重的基板表面可用低频型超声波清洗器。

离子轰击清洗方法是在薄膜形成之前直接对放置在真空室中的基板表面进行清洗，它不用液体，也不需要干燥。离子轰击清洗方法的基本原理是离子束溅射，即在真空反应室内引入氩气，外加高频或直流电场，产生辉光放电，使氩气离化，让在电场作用下被加速的氩离子轰击基板，使基板表面原子或分子被打出来。这个方法对所有污染物都是有效的。特别是在用油扩散泵的真空系统中制备薄膜时，用离子轰击方法除去油蒸气是相当有效的。但是，必须注意到基板表面易受到溅射损伤的问题，为此，需用低能离子和低电流密度。

§ 1.4 薄膜的物性测量方法

在薄膜和薄膜器件的研究中，对薄膜材料的物性研究是不可缺少的极其重要的内容。薄膜材料的物性测量主要包括化学组成、结构特性、膜厚、应变、附着力、硬度、光吸收、折射率、电阻率、介电常数等，这些可以用相应的测量方法进行测量。

薄膜材料的厚度可以用光干涉方法（显微干涉法和分光光度法）、Stylas 法和 Ellipsometry 法来测量，其中用 Stylad 法测量方便而迅速。

薄膜材料的化学组成可以用 Electron Micro Probe 方法和 Auger 谱测量；晶体结构可用 X 光衍射、电子衍射和红外光谱测量；非晶薄膜材料的结构特性可用 EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) 和红外光谱测量。

薄膜材料的光吸收可用单色仪测量，在可见光区采用石英基板，在红外光区采用 Si、Ge 和 KBr 等基板。折射率用光干涉法和 Ellipsometry 法测量。

薄膜材料的应力分布用 Disk 法、Bending-Beam 法，X

光衍射法和电子衍射方法测量。当薄膜与基板间附着力弱时，采用 Scotch Tape 方法测量附着力；当附着力强时，采用 Scratch 法或是 Pulling 方法。

薄膜的硬度可用硬度计测量。因为硬度计的压头进入基板，所以通常的测量值表示薄膜和基板的层状结构的硬度。在测量中，为了避免基板的影响，膜厚应为压头进入深度的 10 倍左右。

薄膜的性质是由其化学组成、体内和表面的杂质数量和种类、体内和表面晶体结构、结构缺陷种类以及密度等参数决定的，因此，应当了解所有这些参数，而且若有可能，在制膜过程中应当对它们进行修正。近年来，对薄膜表面的分析技术得到迅速发展。

薄膜材料的表面分析方法有荧光 X 光分析法、电子微探针分析法 (EPMA 或 XMA)、固体质谱分析法、离子散射光谱法 (ISS)、二次离子谱分析法 (SIMS)、离子微分析法 (IPM 或 IMA)、Auger 电子谱方法 (AES)、扫描 Auger 电子谱和光电子谱方法 (XPS 或 ESCA)。

荧光 X 光分析方法是十分灵敏的分析方法。用 X 射线照射样品时激发薄膜中各种元素的特征荧光，这些特征波长的荧光的发射强度表示给定元素的浓度的相对度量。如果待测物质的浓度低于 $10^{-4}\%$ ，质量小于 10^{-13}g 时，则可以用锐聚焦电子束激发的 X 光微量分析方法。还有质谱方法，它能够检测出浓度低于 $10^{-7}\%$ 的物质。用火花放电、激光脉冲或者用离子轰击等方法把原子从膜上分离出来，加以电离，然后让其进入质谱仪的工作室。离子轰击方法具有特别高的应用价值，这个方法叫做二次离子质谱分析方法 (SIMS)。二次离子的能量只有几个电子伏特，离子只能在靶表面的单分子层上产生，因此 SIMS 方法适用于研究表面结构。若需要研究薄膜材料的局

部表面，可采用二次离子微探针质谱技术。

电子显微技术的应用使在现场观察薄膜的形成过程、性质和表面结构成为可能。如果把各种电子显微技术结合起来，尤其和电子衍射方法相结合，则可得到待测薄膜样品的相当全面的信息。电子显微镜有扫描电子显微镜、反射式和发射式电子显微镜、场致发射电子显微镜和场离子显微镜等。

Auger 电子谱方法是近年来迅速发展起来的，是低能电子衍射法的补充。在电子衍射谱的测量中，为了形成衍射图样，只使用了能量没有损失的那些电子，而非弹性散射电子都被栅极的减速电压滤掉了。然而，这些被滤掉的电子也能提供有用的信息，因为损失能量的大小表征了样品表面特性。有两种类型的能量损失，即电离损失和 Auger 机理产生的能量损失。在后者的情况下，整个过程所包括的内容较多。一个初始电子激发薄膜中处于 E_1 能级上的一个电子，或较高能级 E_2 上的一个电子跃迁到较低能级，其相应的能量差以光子形式释放出来或者转移给另一个电子，例如，转移给能级 E_3 的电子，它作为 Auger 电子被发射出来，这时其能量为 $E_e = E_1 - E_2 - E_3$ 。这里涉及的三个能级都表示给定的材料特性，因此 Auger 电子能量为该材料所特有的。

在薄膜物理学中，研究薄膜结构的最常用的方法是透射高能电子衍射方法。在这个方法中，电子被几万伏的电压加速，以会聚电子束形式轰击样品，得到电子衍射图样。如果样品是单晶，则电子衍射图样是点状图象，对斑点的位置和强度进行综合分析后可以得到晶体结构信息。如果样品为多晶，则衍射图样是许多同心圆环，这时每一个圆环的半径对应着单晶衍射图样中的初始斑点到每一个斑点的距离。对无定型材料，其衍射图样全部弥散或者是两三个弥散环。如果样品是完美的单晶，在衍射图上将出现由明暗条纹构成的 Kikuchi 花纹，它是

由于晶体中电子的多次衍射和在特定方向上电子明显的衰减或者是透射产生的。在衍射图中还经常看到附加的反射像和伴生像，它们不是晶格本身所固有的。一般来说它们环绕初始像点呈对称分布，这是由很细小的晶体结构特性的特征衍射产生的，是多次衍射的结果，可能引起光斑强度的变化，从而产生“禁止”反射。双晶的存在也是引起这种反射的一个原因。

为了研究表面层结构，一般采用反射式电子衍射方法。这时，电子束以很小的角度（ $\sim 1^\circ$ ）轰击样品，它的能量大约是 $30\sim 100\text{keV}$ 。

低能电子衍射方法对表面研究是相当有效的。由于低能电子只能穿透几个原子层的深度，对样品表面的污染极为敏感，所以必须清洁样品表面，而且要在超真空条件下进行测量。用这种方法得到的衍射图样是样品表面最初几层原子平面排列的函数，衍射最大条件与布喇格条件相同。如果样品是多晶，则无法辨认所产生的衍射图样。因此，这样方法只适用于单晶表面或者是某些有序排列的晶体表面。

在薄膜物理中虽然最常用的结构分析方法为电子衍射法，但是为了取得更精确的数据，也常用 X 光衍射方法。X 光具有较强的穿透能力，适用于较厚的薄膜样品。另外，X 光衍射法的衍射角大，因此与电子衍射法相比，所测得的晶格常数具有更高的精确度。用 X 光衍射方法可以得到薄膜整个厚度的衍射图样，甚至可以得到基板的衍射图样。用 X 光衍射法可以研究薄膜中的应力分布。

薄膜表面分析的实验技术大部分都很复杂，需要各方面的综合知识，而且表面分析仪器都是高价的。因此，人们正在致力开发简单而方便的分析方法。