

刘金声 著

离子束沉积薄膜 技术及应用

Ion Beam Deposition Film
Technology and Application

国防工业出版社

离子束沉积薄膜技术及应用

**Ion Beam Deposition Film
Technology and Application**

刘金声 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

离子束沉积薄膜技术及应用/刘金声著. —北京:国防工业出版社, 2003. 1

ISBN 7-118-02882-7

I. 离... II. 刘... III. 薄膜技术 IV. TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 039893 号

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 100044)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 14 1/8 365 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷

印数:1—2500 册 定价:34.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

IV

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金

评审委员会

国防科技图书出版基金

第三届评审委员会组成人员

名誉主任委员 怀国模

主任委员 黄 宁

副主任委员 殷鹤龄 高景德 陈芳允 曾 铎

秘 书 长 崔士义

委 员 于景元 王小谟 尤子平 冯允成

(以姓氏笔画为序) 刘 仁 朱森元 朵英贤 宋家树

杨星豪 吴有生 何庆芝 何国伟

何新贵 张立同 张汝果 张均武

张涵信 陈火旺 范学虹 柯有安

侯正明 莫梧生 崔尔杰

前 言

自 1954 年出现定向离子束溅射材料方法至今,离子束溅射沉积(IBSD)薄膜技术问世已经 40 多年。如果从卡夫曼(H. R. Kaufman)将宽束离子源技术应用于薄膜制造领域算起,离子束沉积(IBD)技术也经历了 30 多年的发展历程。回顾 IBD 技术的过去和展望未来,该项技术的发展可划分为以下 3 个阶段。

第一阶段(1970 年至 1979 年)主要研究溅射沉积系统的设计方法,探索离子能量、离子束流、离子束溅射角、材料沉积角、工作气体压强、衬底种类、薄膜生长温度、气体种类等系统工艺参数与沉积薄膜微结构及性质的关系,评估 IBD 技术的实用化应用领域和技术优势。探索与制取多种材料薄膜方法、IBD 薄膜系统功能和改进系统规模化能力相关的研究工作主要集中于 1975 年至 1978 年,发表的研究论文及技术报道达 400 多篇,而在此前 15 年中的文章总和仅有 200 多篇。虽然那时只有少数几个技术发达国家拥有成套的 IBSD 薄膜系统,并实施商业技术封锁,但像中国等个别发展中国家,也独立开展了建造 IBD 薄膜系统和应用技术研究,并在某些关键技术研究方面取得了突破性进展。在 20 世纪 70 年代,IBD 技术取得的最重要进展是对溅射沉积薄膜机理认识的升华和新的薄膜材料制造技术的实用工程化。

第二阶段(1980 年至 1995 年)表现为 IBD 技术初步成熟,小批量生产系统臻于完备。商售 IBSD 薄膜与离子束刻蚀系统先后进入了美国、欧洲等技术先进国家及日本、中国、印度等国家的大学实验室和微细加工专业技术研究所,用于研制近代高技术系统(如卫星、导弹、遥测遥控、雷达信号处理、大密度高速信息存储及处理、红外成像、超导和 X 射线透射及衍射等)所需的关键器件,

成为制备高质量、高性能和特殊功能薄膜必备的先进工艺手段。在这个阶段中,控制薄膜沉积速率、成分、应力、结构和薄膜表面形态的技术能力都达到了前所未有的水平。如果将 1985 年 IBD 薄膜材料涉及到的元素与元素周期表对照一下,就会惊奇地发现已超过了元素周期表中所列元素的 40%,并合成出如类金刚石碳(DLC)等非天然化合物薄膜材料。

探索离子或中性气体原子轰击生长薄膜产生的多种效应成为 20 世纪 90 年代初的重要研究课题,标志着破译薄膜微观结构与宏观性质关系密码阶段的到来。具有一定能量的离子轰击生长薄膜产生十分独特的离子改性或离子增强效应,对整个薄膜制造学的传统观念产生了强有力的冲击,对扩展未来薄膜科学技术的研究及应用领域产生了深远的影响。

基于采用几十至几千电子伏能量的离子束增强效应,形成了探索新材料和材料改性的离子束辅助沉积(IBAD)以及双离子束溅射沉积(DIBSD)薄膜技术。

在薄膜生长中有意施加离子轰击的想法源于 IBSD 薄膜方法。离子束对生长薄膜的轰击好像产生了几乎可改变薄膜的所有性质的魔法般作用,这种作用到底蕴含多少奇异变幻的魔力虽然深不可测,许多薄膜改性机理一时也弄不清楚,但这种方法无疑是现代薄膜科学与制造技术中的精华。近年来有关 IBAD 氮化物的研究报道十分频繁,可以说这是 IBD 薄膜技术发展从第二阶段向第三阶段过渡的标志。

第三阶段(1995 年以后)的 IBD 技术发展走向尚处于朦胧之中,是否能够出现极其精确地控制溅射及沉积过程的新方法,大概还需几年才能显露端倪。预计将更加注重研究薄膜膜系,高精度多层纳米薄膜,具有准确化学配比的多元化合物薄膜,晶向优选度极高的薄膜,更优良的氮化物、碳化物、氮碳化物、氧化物,精密合金,人造晶体结构,无界面及混合界面和生物医学薄膜等,特别是采用 IBSD 薄膜技术外延生长单晶薄膜可能会出现突破性进展。

应该指出,IBD 薄膜技术的发展速度远远超过了其他常规技

术,具备了其他方法所不及的最佳工艺灵活性,为使用多种测量及分析手段在线或在位监控薄膜生长过程提供了方便条件。因此,成熟的 IBD 薄膜系统往往就是信息采集、处理和分析功能兼备的薄膜制备与研究系统。

本书系统地介绍了 IBD 薄膜技术的原理、方法及应用,重点放在技术基础论述、制备方法研究和应用方面。选材尽可能地适应专业读者的需要,为他们提供了可直接引用的方法、数据及结果。

在经历了 40 多年技术发展进程以后,IBD 薄膜技术展现出了五彩缤纷的科技研究与应用硕果。作者非常兴奋地将这些成就编写成书,奉献给专家、教授、工程师、工艺师和专业工作者,有助于他们深入地了解 IBD 薄膜技术体系和特点,并在他们的科研领域推广应用,在探索中获得丰硕成果。与此同时,作者恳请广大读者对书中错误和不妥之处予以指正。

本书还献给我的同事们,特别是刘暘先生百忙之中帮助收集、整理资料,处理数据及打印书稿,在此谨表诚挚的谢意。我还要提到我的女儿刘芳,由于她的参与和帮助,使我完成了此著作,给予我的爱心与此书共存。

作 者

2002 年于北京埃德万斯离子束技术研究所

目 录

第 1 章 离子束沉积 (IBD) 薄膜原理	1
1.1 离子束的输运及非热平衡沉积薄膜过程	3
1.1.1 运行离子的碰撞现象	3
1.1.2 非热平衡条件下的 IBSD 薄膜原理	5
1.2 离子束溅射粒子的基本性质	6
1.2.1 溅射原子通量的构成	6
1.2.2 溅射原子通量的分布	7
1.2.3 溅射合金成分原子通量的分布	8
1.2.4 溅射原子能量的分布	13
1.2.5 合金的溅射特性	14
1.2.6 超薄薄膜的生长	32
1.2.7 氧化物的溅射特点	40
1.3 惰性气体离子的气种效应	42
1.3.1 薄膜质量厚度分布及晶格膨胀现象	43
1.3.2 薄膜中掺气的气种效应	50
1.3.3 气种效应改变薄膜性质的典型实例	55
1.4 离子束轰击固体表面引起的重要效应	61
1.4.1 离子束清洗和增强薄膜附着力的作用	61
1.4.2 离子束轰击引起材料表面损伤及缺陷增强扩散现象	69
1.4.3 离子束轰击引起的表面结构再造现象	78
1.4.4 离子束表面结构再造技术的应用	103
第 2 章 IBSD 薄膜技术	127
2.1 控制生长薄膜结构及性质的方法	132

2.1.1	控制薄膜生长速率的相关因素	132
2.1.2	控制薄膜性质的特殊因素——溅射原子的 沉积角	137
2.1.3	薄膜厚度对薄膜附着力、结构及内应力的 影响	145
2.2	薄膜晶体结构的形成及演变	152
2.2.1	沉积薄膜结构的 M-D 模型	152
2.2.2	柱状晶粒的层次模型	160
2.3	薄膜结构与薄膜内应力	164
2.3.1	气体压强对薄膜内应力的影响	164
2.3.2	临界气体压强和临界入射角对薄膜内应力的 影响	168
2.3.3	产生薄膜内应力的基本过程和模型	169
2.4	IBSD 薄膜技术的典型应用	181
2.4.1	IBSD Si 薄膜	182
2.4.2	IBSD 薄膜电容	183
2.4.3	IBSD 超薄巨磁阻 Ni-Fe 薄膜	185
2.4.4	IBSD 高温超导薄膜	191
第 3 章	双离子束溅射沉积 (DIBSD) 薄膜技术	194
3.1	双 Ar^+ 离子束溅射沉积薄膜改性方法	197
3.1.1	离子束辅助轰击改变沉积合金薄膜的成分	197
3.1.2	离子束辅助轰击改变沉积薄膜的结构	199
3.1.3	离子束辅助轰击控制薄膜的晶粒取向度	202
3.1.4	离子束辅助轰击控制 Fe 薄膜的微结构	204
3.1.5	控制 (Ni-Fe)-NiO 双层薄膜的换向磁场耦 合度	207
3.1.6	IBD 类金刚石碳薄膜	213
3.1.7	IBSD Ag 薄膜的光电性质	233
3.2	双离子束技术的近期进展	240
3.2.1	锰铌酸铅 (PMN) 薄膜 Pb 成分损失模型	240

3.2.2	控制超晶格氧化铋锶钙铜 $[\text{BiO}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_x]$ 超导薄膜成分	244
3.2.3	超硬 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜的理论研究与实验进展	248
3.2.4	用双离子束方法制取和研究立方氮化硼 ($c\text{-BN}$)薄膜	264
3.2.5	用双 Ar^+ 离子束方法制取氮化硼硅 $((\text{B}_{0.5-x}\text{Si}_x)\text{N}_{0.5})$ 薄膜	271
第4章	IBRSD 薄膜方法及应用	278
4.1	IBRSD 过程的基本方式	280
4.1.1	不同 IBRSD 薄膜过程的机理要点	280
4.1.2	反应气体与材料的作用形式	282
4.2	IBRSD 及反应合成化合物薄膜	284
4.2.1	IBRSD Si_3N_4 和其他氮化硅薄膜	284
4.2.2	采用 3 种方式 IBRSD 氮化铌(NbN)超导 薄膜	295
4.3	IBRSD IVA 和 IVB 族过渡金属氮化物薄膜	301
4.3.1	TiN 薄膜的结晶特征及附着力	303
4.3.2	TiN 薄膜在微电子制造技术中的应用	309
4.3.3	IBRSD TiN 薄膜的结构	311
4.3.4	(Ti-Al)N 薄膜简述	317
4.3.5	IBRSD 碳化钛(TiC)涂层	319
4.3.6	IBRSD TaN 薄膜及应用	321
4.4	IBRSD 氧化物薄膜	327
4.4.1	IBRSD 铟锡氧化物(ITO)薄膜	327
4.4.2	在铂(Pt)衬底表面制取钙钛矿相钛酸铅 (PbTiO_3)薄膜	329
4.4.3	在 Si 衬底表面制取 Ta_2O_5 薄膜的界面分析	331
4.4.4	非反应溅射双离子束增强型沉积 SiO_2 薄膜	336
4.4.5	单 IBRSD TiO_2 薄膜	338

第 5 章 IBAD 薄膜方法及应用	344
5.1 离子轰击对生长薄膜的基本作用	344
5.1.1 离子轰击对初始生长薄膜形态的影响	345
5.1.2 离子轰击引起不同衬底生长薄膜的选择性	347
5.1.3 离子轰击引起纳米薄膜结构及性质的变化	351
5.1.4 离子的电荷效应	364
5.1.5 N^+ 和 N_2^+ 离子轰击选择成分的氮化效应	366
5.1.6 O_2^+ 离子轰击的表面氧化效应	369
5.1.7 轰击离子的浅层注入效应	372
5.1.8 离子轰击影响薄膜内应力的气种效应	373
5.1.9 离子束辅助轰击生长薄膜的致密化效应	376
5.2 IBAD 薄膜方法概述	378
5.2.1 IBAD 薄膜方法的基本特点	378
5.2.2 IBAD 薄膜方法的基本作用	380
5.3 IBAD 薄膜方法的基础	381
5.3.1 IBAD 化合物薄膜	382
5.3.2 IBAD 金属、化合物和氧化物薄膜	386
5.3.3 IBAD 多晶 AlN 薄膜	390
5.3.4 控制钛酸铅($PbTiO_3$)薄膜内应力的研究	394
5.4 IBAD 光学薄膜的应用	402
5.4.1 概述	402
5.4.2 应用光学薄膜的研究与进展	406
参考文献	431

Contents

Chapter 1 Ion Beam Deposition Film Principle	1
1.1 Transport of Ion Beam and Depositing Film Process under An Non-Heat Balance Condition	3
1.1.1 Ionic Collision Phenomena on the Move	3
1.1.2 IBSD Film Principle under the Non-Heat Balance Condition	5
1.2 Basic Properties of Ion Beam Sputtering Particles	6
1.2.1 Composition of Sputtering Atom Flux	6
1.2.2 Distribution of Sputtering Atom Flux	7
1.2.3 Distribution of Sputtering Alloy Composition Atom Flux	8
1.2.4 Distribution of Sputtering Atom Energy	13
1.2.5 Sputtering Characteristic of Alloy	14
1.2.6 Ultrathin Film Growing Process	32
1.2.7 Sputtering Special Feature of Oxide	40
1.3 The Gas-Kind-Effect of Different Inert Gas Ion	42
1.3.1 Distribution of Film Mass Thickness and Grystal Lattice Expanding Phenomenon	43
1.3.2 The Gas-Kind-Effect of Gas Atom Quantity Mixed into Film	50
1.3.3 Typical Examples of the Gas-Kind-Effect Modified Film Properties	55
1.4 Some Important Effects Produced by Ion Beam Bombarding Solid Surface	61
1.4.1 Ion Beam Sputtering Play An Important Role in Cleaning Surface and Enhancing Film Cohesion	61

1.4.2	Enhanced Diffusion Phenomenon of Defect Generated by Ion Bombardment	69
1.4.3	Surface Texturing Phenomenon Produced by Ion Beam Bombardment	78
1.4.4	Applications of Ion Beam Surface Texturing Technology	103
Chapter 2	IBSD Film Technology	127
2.1	Method of Controlling Grow Film Structures and Properties	132
2.1.1	Factors Related to Controlling Film Growing Rate	132
2.1.2	Special Factor of Controlling Film Properties—Sputtering Atoms Depositing Angle	137
2.1.3	Film Thickness Effecting on Cohesion, Construction and Inner-Stress of Film	145
2.2	Formatting and Developing of Film Grystalline Structure	152
2.2.1	The M&D Model of Depositing Film Construction	152
2.2.2	Layer-Model of Colummar Crystalline Grain	160
2.3	Structure and Inner-Stress of Film	164
2.3.1	Gas Pressure Effecting on the Film Inner-Stress	164
2.3.2	Critical Gas Pressure and Critical Incident Angel Effecting on the Film Inner-Stress	168
2.3.3	Basic Process and Model of Generating Film Inner-Stress ...	169
2.4	Typical IBSD Film Technology Applications	181
2.4.1	IBSD Si Film	182
2.4.2	IBSD Film Capacitance	183
2.4.3	IBSD Ultrathin Giant Magnetoresistive Ni-Fe Film	185
2.4.4	IBSD High Temperature Superconductive Films	191
Chapter 3	Dual-Ion Beam Sputtering Deposition(DIBSD)	
	Films Technology	194
3.1	Use of the Dual-Ar ⁺ Ion Beam Sputtering Deposition Film Method for Modified Film Properties	197
3.1.1	Alloy Film Composition Changed by the Ion Beam Assisted	

Bombardment	197
3.1.2 Use of the Ion Beam Assisted Bombardment for Modified Depositing Film Construction	199
3.1.3 Use of the Ion Beam Assisted Bombardment for Controlling Crystal Face Orientation of Depositing Film	202
3.1.4 Use of the Ion Beam Assisted Bombardment for Controlling Fe Film Microconstruction	204
3.1.5 Controlling Reverse Magnetic-Field Coupling of Dual- Layer(Ni-Fe)-NiO Film	207
3.1.6 IBD Diamond-Like-Carbon Film	213
3.1.7 Optical and Electric Properties of IBSD Ag Film	233
3.2 Recent Progress of Dual-Ion Beam Technology	240
3.2.1 Model of Lossing Pb Composition for $Pb(Mg_xNb_{1-x})O_3$ (PMN)Film	240
3.2.2 Controlling Superconductive[$BiO_2(Sr,Ca)_2CuO_x$]Film Composition	244
3.2.3 Theoretical Research and Experimental Advance of Superhard $\beta-C_3N_4$ Film	248
3.2.4 Preparing and Researching c -BN Film Utilized Dual-Ion Beam Method	264
3.2.5 Preparing($B_{0.5-x}Si_x$) $N_{0.5}$ Film Utilized Daul- Ar^+ Ion Beam Method	271
Chapter 4 IBRSD Film Method and Applications	278
4.1 General Way of IBRSD Process	280
4.1.1 A Mechanism Essential of Varied IBRSD Film Processes	280
4.1.2 Forms of Reactive Gas Interacted Material on Each Other	282
4.2 IBRSD and Reactively Synthesizing Compound Film	284
4.2.1 IBRSD Si_3N_4 or Other Silicons Films	284
4.2.2 Use of Three Ways for IBRSD NbN Films	295

4.3	IBRSD IVA and IVB Family Transition Metal Nitride Film	301
4.3.1	Crystalline Characteristic and Cohesion of TiN Film	303
4.3.2	TiN Film Applied to Microelectronic Fabricating Technology	309
4.3.3	Construction of Ion Beam Sputtering Deposition TiN Film	311
4.3.4	(Ti-Al)N Film Briefing	317
4.3.5	IBRSD TiC Coating	319
4.3.6	IBRSD TaN Film and Applications	321
4.4	IBRSD Oxide Film	327
4.4.1	IBRSD In_2O_3 - SnO_2 (ITO)Film	327
4.4.2	Preparing PbTiO_3 Film on Pt Substrate Surface	329
4.4.3	Interface Analysis of Ta_2O_5 Film/Si Substrate	331
4.4.4	Dual-Ion Beam Indirectly Reactive Sputtering for Enhancing Deposition SiO_2 Film	336
4.4.5	Single IBRSD TiO_2 Film	338
Chapter 5 IBAD Film Method and Applications		344
5.1	General Actions Modified Growing Film Properties by Ion Bombarding	344
5.1.1	On Initiative Growing Film Morphology Effected by Ion Bombarding	345
5.1.2	Growing Film Selectivity on Different Substrates Produced by Ion Bombarding	347
5.1.3	Changes of Nanometer Film Construction and Property Caused by Ion Bombarding	351
5.1.4	Ionic Charge Efficiency	364
5.1.5	Selective Composition Nitriding of N^+ and N_2^+ Ion Bombardment	366
5.1.6	Surface Oxidation Generated by Ion O_2^+ Bombarding	369
5.1.7	Shallow Implanting of Bombarding Ion	372