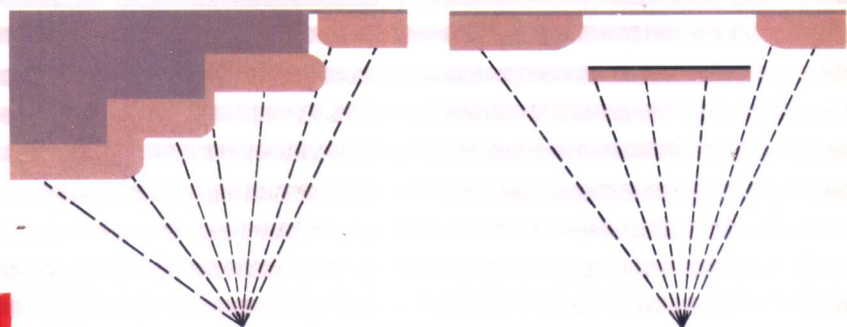


● 唐伟忠 著

薄膜材料

制备原理、技术及应用

(第2版)



冶金工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

薄膜材料制备原理、技术及应用/唐伟忠著.—2版.北京:冶金工业出版社,2003.1

ISBN 7-5024-3097-0

I.薄... II.唐... III.薄膜制品—制备 IV.TQ320.72

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 069838 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 张卫 王雪涛 美术编辑 李心 责任校对 白迅 责任印制 牛晓波

北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1998 年 5 月第 1 版,2003 年 1 月第 2 版,2003 年 1 月第 3 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 10.625 印张; 282 千字; 323 页; 3501~6500 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第2版前言

数年之后,本书以新的版本与读者见面了。这一方面说明了读者对本书的认可,而更主要的是证明了社会对于科学技术的巨大需求。正如我曾在第1版“前言”中所指出的那样:薄膜材料与其制备技术目前正处于一个蓬勃发展的阶段,不论是从科学研究的角度,还是从应用技术的角度来讲,薄膜材料与技术都占据了很重要的地位。因此,我深感有义务将本书修订得更好一些,以满足读者与社会对于有关知识的需求。

本书的修订,一方面改正了第1版中存在的不妥之处,删除了一些不必要的内容;另一方面结合近年来的实践,对重点章节的内容进行了更新与补充。例如,在溅射法薄膜制备技术的介绍中,加强了对等离子体现象的物理描述;在薄膜化学气相沉积技术的介绍中,增加了有关气相化学反应、表面吸附及化学反应、等离子体增强化学气相沉积等内容的讨论;在薄膜生长及膜结构问题的论述中,增加了对于低温抑制型及高温热激活型薄膜生长过程、薄膜织构、薄膜外延、薄膜成分控制等内容的介绍。这些努力使全书的篇幅与第1版相比增加了大约1/3。我衷心希望修订后的本书将能够更好地满足读者对于了解薄膜材料及其制备技术的需要,能够更好地服务于社会。

由于本人的水平所限,书中难免存在疏漏或差错。为此,恳请读者能够给予批评与指正。

作 者

2002年9月

第1版前言

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加强化,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，而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。薄膜材料按其性质有如下一些典型应用。

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的基本原理,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1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2、第3、第4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。第5章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。第6章围绕薄膜技术涉及的薄膜厚度、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和其发展方向。

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

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 气体分子的通量	4
1.2 气体的流动状态和真空抽速.....	5
1.2.1 气体的流动状态	5
1.2.2 气体管路的流导	8
1.2.3 真空泵的抽速	9
1.3 真空泵简介.....	11
1.3.1 旋片式机械真空泵.....	12
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	15
1.3.5 低温吸附泵	16
1.3.6 溅射离子泵	18
1.4 真空的测量.....	19
1.4.1 热偶真空规和皮拉尼真空规	20
1.4.2 电离真空规	22
1.4.3 薄膜真空规	23
参考文献	25
 2 薄膜的物理气相沉积(I)——蒸发法	26
2.1 物质的热蒸发	27
2.1.1 元素的蒸发速率	27

2.1.2 元素的平衡蒸气压	28
2.1.3 化合物与合金的热蒸发	30
2.2 薄膜沉积的厚度均匀性和纯度	32
2.2.1 薄膜沉积的方向性和阴影效应	32
2.2.2 蒸发沉积薄膜的纯度	37
2.3 真空蒸发装置	39
2.3.1 电阻式蒸发装置	39
2.3.2 电子束蒸发装置	40
2.3.3 电弧蒸发装置	43
2.3.4 激光蒸发装置	43
2.3.5 空心阴极蒸发装置	44
参考文献	46

3 薄膜的物理气相沉积(Ⅱ)——溅射法及其他 PVD 方法 ..	47
3.1 气体放电现象与等离子体	47
3.1.1 气体放电现象描述	48
3.1.2 辉光放电现象及等离子体鞘层	51
3.1.3 辉光放电过程中电子的碰撞	55
3.2 物质的溅射现象	57
3.2.1 溅射产额	59
3.2.2 合金的溅射和沉积	64
3.3 溅射沉积装置	67
3.3.1 直流溅射	67
3.3.2 射频溅射	70
3.3.3 磁控溅射	74
3.3.4 反应溅射	79
3.3.5 中频溅射与脉冲溅射	82
3.3.6 偏压溅射	86
3.3.7 离子束溅射	87
3.4 其他物理气相沉积方法	88

3.4.1	离子镀	88
3.4.2	反应蒸发沉积	94
3.4.3	离子束辅助沉积	95
3.4.4	离化团束沉积	99
3.4.5	等离子体浸没式离子沉积	101
参考文献		103
4	薄膜的化学气相沉积	105
4.1	化学气相沉积反应的类型	106
4.1.1	热解反应	106
4.1.2	还原反应	106
4.1.3	氧化反应	107
4.1.4	置换反应	107
4.1.5	歧化反应	108
4.1.6	气相输运	109
4.2	化学气相沉积过程的热力学	110
4.2.1	化学反应的自由能变化	111
4.2.2	化学反应路线的选择	113
4.2.3	化学反应平衡的计算	115
4.3	化学气相沉积过程的动力学	118
4.3.1	气体的输运	119
4.3.2	气相化学反应	122
4.3.3	气体组分的扩散	126
4.3.4	表面吸附及表面化学反应	127
4.3.5	表面扩散	131
4.3.6	温度对 CVD 过程中薄膜沉积速率的影响	133
4.3.7	CVD 薄膜沉积速率的均匀性	136
4.4	CVD 薄膜沉积过程的数值模拟	140
4.5	化学气相沉积装置	144
4.5.1	高温和低温 CVD 装置	145

4.5.2	低压 CVD 装置	147
4.5.3	激光辅助 CVD 装置	148
4.5.4	金属有机化合物 CVD 装置	149
4.6	等离子体辅助化学气相沉积技术	150
4.6.1	PECVD 过程的动力学	151
4.6.2	PECVD 装置	154
	参考文献	160
5	薄膜的生长过程和薄膜结构	162
5.1	薄膜生长过程概述	162
5.2	新相的自发形核理论	165
5.3	薄膜的非自发形核理论	169
5.3.1	非自发形核过程的热力学	169
5.3.2	薄膜的形核率	171
5.3.3	衬底温度和沉积速率对形核过程的影响	173
5.4	连续薄膜的形成	175
5.4.1	奥斯瓦尔多吞并过程	175
5.4.2	熔结过程	176
5.4.3	原子团的迁移	177
5.5	薄膜生长过程与薄膜结构	178
5.5.1	薄膜的四种典型组织形态	178
5.5.2	低温抑制型薄膜生长	181
5.5.3	高温热激活型薄膜生长	188
5.6	非晶薄膜	190
5.7	薄膜织构	193
5.8	薄膜的外延生长	198
5.8.1	点阵失配与外延缺陷	198
5.8.2	薄膜外延技术	204
5.8.3	外延薄膜的成分控制	205
5.9	薄膜中的应力和薄膜的附着力	213

5.9.1	薄膜中应力的测量	213
5.9.2	热应力和生长应力	217
5.9.3	薄膜界面形态和界面附着力	222
	参考文献	226
6	薄膜材料的表征方法	227
6.1	薄膜厚度的测量	227
6.1.1	薄膜厚度的光学测量方法	228
6.1.2	薄膜厚度的机械测量方法	241
6.2	薄膜结构的表征方法	245
6.2.1	扫描电子显微镜	246
6.2.2	透射电子显微镜	249
6.2.3	X 射线衍射方法	253
6.2.4	低能电子衍射和反射式高能电子衍射	255
6.2.5	扫描探针显微镜	258
6.3	薄膜成分的表征方法	262
6.3.1	原子内的电子激发及相应的能量过程	262
6.3.2	X 射线能量色散谱	266
6.3.3	俄歇电子能谱	267
6.3.4	X 射线光电子能谱	270
6.3.5	卢瑟福背散射技术	272
6.3.6	二次离子质谱	275
6.4	薄膜附着力的测量方法	277
6.4.1	刮剥法	277
6.4.2	拉伸法	278
6.4.3	薄膜附着力的其他测试方法	279
	参考文献	279
7	薄膜材料及其应用	281
7.1	耐磨及表面防护涂层	281

7.1.1	硬质涂层	283
7.1.2	热防护涂层	288
7.1.3	防腐涂层	290
7.2	金刚石薄膜	291
7.2.1	金刚石薄膜的制备技术	293
7.2.2	金刚石薄膜的应用	297
7.3	集成电路中的薄膜材料	299
7.3.1	集成电路制造技术	299
7.3.2	发光二极管和异质结激光器	301
7.3.3	超晶格与量子阱结构	303
7.4	集成光学器件	307
7.4.1	集成光波导和光学器件	308
7.4.2	集成光学器件材料	309
7.5	磁记录薄膜和光存储薄膜	311
7.5.1	复合磁头和薄膜磁头	312
7.5.2	磁记录介质薄膜及其制造技术	316
7.5.3	光存储介质概况	318
7.5.4	磁光存储	320
7.5.5	相变光存储	321
	参考文献	323

1 薄膜制备的真空技术基础

几乎所有的现代薄膜材料制备都是在真空或是在较低的气压下进行的,都涉及到气相的产生、输运以及反应的过程。因此,有关气体的基本性质、真空的获得以及测量等方面的知识,是了解薄膜材料制备技术的基础。在这一章中,我们先对气体的基本性质进行简要的回顾,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

气体分子运动论的理论认为,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所具有的温度。同时,在气体分子之间以及气体分子与容器壁之间,发生着不断的碰撞过程。这种碰撞过程的结果之一是使气体分子的速度服从一定的统计分布。

理想气体是人们对于实际气体的性质进行适当简化后而提出的一种模型。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的许多硬球。并且,这些气体分子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。

气体分子的运动速度 v 服从麦克斯韦尔-玻耳兹曼(Maxwell-Boltzmann)分布

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

式中, 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 与气体热力学温度 T 的比值。由麦克斯韦尔-玻尔兹曼分布还可知道, 气体分子运动速度的一维分量 v_i ($i = x, y, z$ 三个坐标分量方向) 均满足分布函数

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

图 1.1 是氢气 (H_2) 和铝 (Al) 蒸气的分子在不同温度条件下的速度分布曲线。由此图我们可以看出, 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, 则分子的平均运动速度越大。

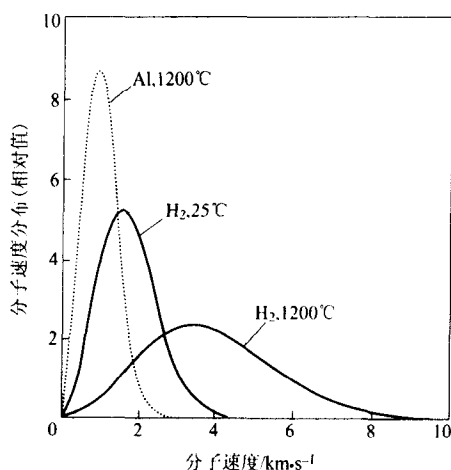


图 1.1 H_2 和 Al 蒸气分子在不同温度时的速度分布曲线

根据式 1-1, 还可以求出气体分子的平均运动速度

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

因此, 不同种类气体分子的平均运动速度也只与 T/M 的平方根成正比。

在常温条件下,一般气体分子的运动速度是很高的。比如在 $T = 300\text{K}$ 时,空气分子的平均运动速度 $v_a \approx 460\text{m/s}$ 。同时,由气体分子的速度分布函数还可以证明,每摩尔气体分子的动能也只与其热力学温度有关,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

气体分子与容器器壁的不断碰撞对外表现为气体具有一定的压力。理想气体的压力 p 与气体分子的动能,或者说是与气体的热力学温度成正比

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

式中, 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 即等于单位体积内气体分子的摩尔数。式 1-4 即是所谓的理想气体状态方程,即可用这一公式描述的气体就可被视为理想气体。

描述气体压力的单位有许多种。它们之间的换算关系在一般有关真空技术的书籍中均可查到。本书采用我国国家标准规定采用的 Pa(或 MPa、GPa)作为气体压力的基本单位。

分子平均自由程的概念在真空和薄膜技术中有着非常重要的作用。它指的是气体分子在两次碰撞的间隔时间里走过的平均距离。假设某种气体分子的有效截面直径为 d ,则该气体分子的平均自由程应该等于

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

因此,气体分子的平均自由程与气体分子的密度 n 成反比。在常温、常压的条件下,空气分子的有效截面直径 $d \approx 0.5\text{nm}$,此时,其平均自由程 $\lambda \approx 50\text{nm}$ 。这表明,在常温、常压的条件下,气体分子的平均自由程是极短的。

由气体分子的平均自由程还可以求出其平均碰撞频率,它等于 v_a/λ 。在常温、常压的条件下,每个空气分子每秒钟内要经历

10^{10} 次碰撞。可以想象,此时气体分子的运动轨迹并不是一条直线,而是一条在不断碰撞的同时不断改变方向的折线。这时,尽管气体分子的平均运动速度很高,但在单位时间里,其定向运动的距离却较小。

由于气体分子的平均自由程与气体分子的密度 n 成反比,因而它也将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,气体分子的碰撞主要是其与容器器壁之间的碰撞。

1.1.3 气体分子的通量

真空及薄膜技术中常碰到的另一个物理量是气体分子对于单位面积表面的碰撞频率,也即单位面积上气体分子的通量。在单位时间内,单位面积表面受到气体分子碰撞的次数应该等于

$$\Phi = \frac{nv_a}{4} \quad (1-6)$$

这里, v_a 和 n 分别是气体分子的平均速度和密度,因子 $1/4$ 是对气体分子的运动方向和速度分布进行数学平均时得到的一个系数。在薄膜材料的制备过程中,薄膜的沉积主要是通过气体分子对于衬底的碰撞过程来实现的。此时,薄膜的沉积速度正比于气体分子的通量。将式 1-3 和式 1-4 代入上式之后,可以求出气体分子的通量

$$\Phi = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1-7)$$

即气体分子的通量与气体的压力呈正比,但与气体的热力学温度以及其相对原子质量的 $1/2$ 次方成反比。上一结果又被称为克努森(Knudsen)方程,它是真空和薄膜技术中最常用的方程式之一。

作为上式的一个应用,我们计算一下在高真空环境中,清洁表面被环境中的杂质气体分子污染所需要的时间。为简单起见,我们可以假设每一个向清洁表面运动来的气体分子都是杂质,而每一个杂质气体分子都会被该表面所俘获。由式 1-7,可以求出表

面完全被一层杂质气体分子覆盖所需要的时间

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

式中, N 为表面的原子面密度。上式表明, 在常温、常压的条件下, 洁净表面被杂质完全覆盖所需要的时间约为 $3.5 \times 10^{-9} \text{ s}$; 而在 10^{-8} Pa 的高真空中, 这一时间可延长至 10 h 左右。这说明, 在薄膜制备技术中获得和保持适当的真空环境是极端重要的。

不同的薄膜制备和分析技术对于真空度的要求是不同的。在薄膜技术领域, 可以人为地将真空环境粗略地划分为

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	$< 10^{-5} \text{ Pa}$

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 ($10 \sim 100 \text{ Pa}$)。电子显微分析技术需要维持的分析环境一般属于高真空的范围, 而各种材料表面分析技术则需要超高真空系统来作为其工作环境。

1.2 气体的流动状态和真空抽速

1.2.1 气体的流动状态

为了更好地获得和利用真空环境, 需要对气体的流动状态有一个简单的了解。

在空间中存在压力差的情况下, 气体作为一个整体会发生宏观的定向流动。气体的流动状态根据气体容器的几何尺寸, 气体的压力、温度以及气体的种类不同而存在着很大的差别。在高真空环境中, 气体分子除了与容器器壁发生碰撞以外, 几乎不发生气体分子间的碰撞过程。这种气体的流动状态被称为气体的分子流