

● 研 究 生 用 书 ●

THEORY OF THIN
FILM GROWTH

华中理工大学出版社



王敬义 主编

薄膜生长理论

薄膜生长理论

王敬义 主编

华中理工大学出版社

(鄂)新登字第 10 号

· 研究生用书 ·

薄膜生长理论

王敬义 主编

责任编辑 傅岚亭

*

华中理工大学出版社出版发行、

(武昌喻家山 邮编 430074)

新华书店湖北发行所经销

华中理工大学出版社沔阳印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张:14 插页:2 字数:340 000

1993 年 11 月第 1 版 1993 年 11 月第 1 次印刷

印数:1-1 000

ISBN7-5609-0874-8/TM·50

定价:3.90 元

内 容 简 介

本书包括流体力学、传质、传热及化学反应动力学等有关薄膜气相生长的理论基础和热 CVD 及等离子体沉积两部分专论,共九章。全书体系按气相生长统一模型的框架安排,这与薄膜电子材料乃至其它薄膜材料的制备具有许多共性。在专论部分,对统一模型、热扩散传质对薄膜的影响、等离子体沉积中的冶金效应和靶无中毒判据作了详细的介绍,并分别穿插在全书的合适位置上。本书是专著性的研究生教材,因此在专论部分特别注意保持教材的系统性、逻辑性和由浅入深。在内容上提供了各类反应室结构及其比较、薄膜制备的方法、薄膜生长机理及数学模型的建立等,并从国内外大量文献中择其精华、介绍较为普遍的观点,使读者对薄膜生长有一个完整的概念。

本书可供电子材料、光学、仪表、机械、物理和化学等领域从事薄膜研究的研究生作教材,也可供这些领域中的本科生、和科学技术人员参考。

Abstract

In this book, the fundamentals of fluid mechanics, mass transport, heat transport and chemical reaction kinetics are provided as the theoretical basis for the vapour growth of thin film. In the special topic, thermal CVD and plasma deposition are described in detail. There are more general characters between the film deposition and the material preparation in the mechanism. The theory system scheme of this book comes from the uniform model of vapour deposition. The models, the action of thermal diffusion for the film growth, the metallurgic effect in plasma deposition and the criterion analysis on nonpoisoning of the target surface based on microscopic mass transport, which are our new opinion, are introduced in detail and put in the total scheme of the book. The book is a special work and it is also designed to be the teaching material for graduates. Thus, the systematization and logicity are kept as much as possible and arranged from simple to complex.

For the film growth and research, we have tried to incorporated the reaction chambers, the preparation methods, the growth mechanism and mathematics models for different films. The book could be used by the readers in wide area, those are electronic materials, physics, chemical engineering, optical application, mechanical engineering and instrument etc.

“研究生用书”总序

研究生教材建设是提高研究生教学质量的重要环节,是具有战略性的基本建设。各门课程必须有高质量的教材,才能使学生学习掌握各门学科的坚实的基础理论和系统的专门知识,为从事科学研究工作或独立担负专门技术工作打下良好的基础。

我校各专业自1978年招收研究生以来,组织了一批学术水平较高,教学经验丰富的教师,先后编写了公共课、学位课所需的多种教材和教学用书。有的教材和教学用书已正式出版发行,更多则采用讲义的形式逐年印发。这些讲义经过任课教师多年教学实践,不断修改、补充、完善,已达到出书的要求。因此,我校决定出版“研究生用书”,以满足本校各专业研究生教学需要,并与校外单位交流,征求有关专家学者和读者的意见,以促进我校研究生教材建设工作,提高教学质量。

“研究生用书”以公共课和若干门学位课教材为主,还有教学参考书和学术专著,涉及的面较广,数量较多,准备在今后数年内分批出版。编写“研究生用书”总的要求是从研究生的教学需要出发,根据各门课程在教学过程中的地位和作用,在内容上求新、求深、求精,每本教材均应包括本门课程的基本内容,使学生能掌握必需的基础理论和专门知识;学位课教材还应接触该学科的发展前沿,反映国内外的最新研究成果,以适应目前科学技术知识更新很快的形势;学术专著则应充分反映作者的科

研硕果和学术水平,阐述自己的学术见解。在结构和阐述方法上,应条理清楚,论证严谨,文字简炼,符合人们的认识规律。总之,要力求使“研究生用书”具有科学性、系统性和先进性。

我们的主观愿望虽然希望“研究生用书”的质量尽可能高一些,但由于研究生的培养工作为时尚短,水平和经验都不够,其中缺点、错误在所难免,尚望校内外专家学者及读者不吝指教,我们将非常感谢。

华中理工大学研究生院院长

黄树槐

1989. 11.

前 言

近半个世纪以来,薄膜的研制不断取得新的进展,工艺方法开拓出几十类,材料品种不断增加。与此同时,工艺理论、特性分析和诊断与测试技术也取得了很大的进步,薄膜的应用已推广到许多技术领域,大批的论文和专著相继发表。目前薄膜科学与技术已成为应用物理学中的重要分支,也是新材料领域中的重要研究内容。在数以百计的自然科学杂志和国际学术会议上,每年都发表数以万计的与薄膜有关的论文。在我国,薄膜的研究和应用队伍不断壮大,涉及到新材料的研究无不与薄膜有关。全国近十个一级学会都建立了自己的薄膜专业委员会或专门组织。1991年秋在北京召开的、由七个学会联合组织的固体薄膜学术会议,标志着我国学术界和工业界对薄膜的关注。

薄膜科学与技术不断成熟,但由于发展迅猛、范围太大、基础研究还不够充分,以致使许多理论都只能适用于某种工艺和某种材料制备的特定条件,而且被公认为完全正确的不多。另一方面,目前已发表的大量论文多涉及工艺和检测方法以及薄膜的特性分析,其中经验的东西多于理论。一批专著对薄膜科学与技术的发展起了很大的推动作用。虽然总的来说,起点并不太高,但由于涉及的领域多,无论哪个专业的人去阅读都会遇到自己生疏的东西,这对各行各业新转入薄膜领域的人来说更是困难重重。同时专门论述薄膜生长机理的书尚未见到。

各类薄膜虽然采用不同的制备方法,但其生长机理都具有很多共性,因此将其理论基础系统的提供给读者是一项很迫切的任务。由于我国薄膜研究人员的增加,每年发表有关薄膜的论文已逾

千篇,其中不乏新生力量的著作。多年来以薄膜作毕业论文的硕士研究生和博士研究生的人数也越来越多,在他们的论文中,一旦论及到薄膜生长机理或生长模型时,总感到困难,往往需要查阅大量的文献资料和耗费导师许多宝贵的时间才能完成。其结果往往并不理想,问题多出在对薄膜生长过程缺乏全面的认识,不是丢掉了某一步骤未予考虑,就是在将各步骤耦合起来时犯了错误。我们在对薄膜的研制过程中体会到只有认清了某种工艺方法在生长某种材料时的生长机理,才有可能对工艺做较彻底的改进,提高淀积速率和薄膜质量才有指望,否则就只能碰运气。鉴于这种情况尽管我们才疏学浅,也毅然执笔,希望能达到抛砖引玉的目的,以便迅速填补薄膜科学与技术领域中的这个空白。

虽然制备薄膜的方法有几十类,可是目前主导的方法是气相淀积法。气相淀积法以其主要的作用分为:物理气相淀积、化学气相淀积和物理化学气相淀积三个子类,其中每一子类又可分为许多种具体的工艺方法,涉及的范围很大。目前绝大多数薄膜工作者都是采用气相淀积法来制备薄膜的,因此,本书主要针对气相淀积法来讨论各类薄膜的生长机理。

为了寻找和确立薄膜生长的理论体系,我们应用现代薄膜生长模型的建立方法给气相生长法建立了一个统一的生长模型。这个模型将薄膜的整个生长过程分成五个步骤,包括气态源的产生、气态源的输运、气态源与生长表面间的非均相反应及其附产物的脱附和输运。根据实际情况,将上述五个步骤相互耦合,就可以确立薄膜的生长模型。要分析气相淀积中五个步骤,必然涉及到气体的宏观流动和微观输运、热力学和传热学、均相反应动力学和非均相反应动力学以及各种具体工艺方法的一些专门问题。考虑到这种需要,本书论述了如下内容:薄膜通论、流体力学基础、反应动力学、传质理论、传热基础、气体运动论与等离子体、热CVD生长理论、物理气相淀积理论、等离子体淀积理论和反应溅射中的靶中毒理论。

本书从基础入手阐述薄膜生长的规律,并结合薄膜工艺过程,系统地讲述其理论,以利于扩大读者范围和理论的应用范围,并深化专题。全书力求前后呼应,基础理论的选择、边界条件和假定结合薄膜具体工艺,公式尽量推演到适于后面专论的应用。而专题中所应用到的基础,只要前面有相应的章节,则可找到依据,以使用最小的篇幅讨论更多的问题。每一个专题中既有初入门者所需要的知识,也为具有丰富经验和学术造诣更高的读者如实反应现状,展现出关键的问题,介绍学术观点。我们认为,作为专著,把目前尚未成熟的东西和自己的观点忠实地告诉读者,不仅不会造成混乱,反而有利于激起人们探索的兴趣,坚定求知的信心。

本书适于电子材料与器件、磁性物理与器件、半导体器件与微电子技术、电子物理与器件、应用物理、应用光学、应用化学、金属材料与计算机等专业的硕士生和博士生作教材,也适用于从事各种无机薄膜的科学研究人员、工程技术人员及大专院校教师参考。本书是以教材形式出版的专著,在编著时力求深入浅出和系统性,因此阅读本书只需具有理、工科本科的数学基础和上述各专业的物理、化学和电学的基础。必须注意的是第二章至第五章的内容,对大多数人来说,也许总会有一部分或几部分是陌生的或是首次遇到的。由于这几章是后面专题的基础,并且几乎每一专题都会同时应用到这些基础。如要通过阅读本书取得大的收获,建议对第二章至第五章下点功夫。这几章起点并不高,花时间搞清楚是非常值得的,尤其是对于那些自己想建立薄膜生长模型的读者来说更是如此。

本书由华中理工大学王敬义教授担任主编,西安交通大学朱秉升教授担任主审。参加编写的有:王宇,负责第二、七、八章和各章习题的编写;何笑明,负责第四章的编写;其余各章由王敬义负责编写并完成全书的统稿工作。

西安交通大学博士生导师、学部委员姚熹教授审阅了全部书稿并提出了宝贵意见。本书在编写过程中得到我校研究生院和出版

社领导的热情支持和帮助。从1984年至今,我们的历届研究生为本书积累了实验数据,其中贡献较大的有陈巍、陈四香、张国栋、王永兴、孙雪莉、黄沛、童建农、谢斌、张少强、尹盛、赵宁等。我校出版社的同志不仅在编辑加工中提出了许多有益的修改意见,而且在整个编写过程中都给予我们许多帮助。在此对支持和帮助本书出版的领导和同志表示衷心的感谢。

限于我们的能力和水平,书中的错误和不足肯定存在,欢迎广大读者批评指正。

作者

1992年10月

目 录

第一章 薄膜通论

一、薄膜及其特点	(1)
二、薄膜的制备	(5)
三、薄膜的生长过程	(11)
四、气相淀积统一模型	(18)
五、薄膜材料及其应用	(24)
思考与练习一	(31)
第一章参考文献	(32)

第二章 薄膜生长理论中的流体力学基础

一、基本概念	(34)
二、流体质点的变形与连续方程	(37)
三、动量方程	(41)
四、能量方程	(45)
五、可压缩流体的流动	(48)
六、顺流平板附面层问题	(55)
思考与练习二	(59)
第二章参考文献	(60)

第三章 传质理论与计算

一、概述	(61)
二、分子传质	(63)
三、扩散系数	(66)
四、热扩散	(73)
五、对流传质与相间传质	(80)
思考与练习三	(89)
第三章参考文献	(89)

第四章 薄膜生长过程中的热计算

一、传热方式和热导率	(91)
二、发热的计算	(99)
三、传导散热的分析与计算	(106)
四、对流散热的分析与计算	(111)
五、辐射散热的分析与计算	(122)
六、温升与冷却过程分析	(130)
七、激光束对薄膜的热效应分析	(134)
思考与练习四	(139)
第四章参考文献	(139)

第五章 化学热力学与反应动力学基础

一、概述	(141)
二、化学反应中的热效应	(143)
三、薄膜生长过程中的其它热效应	(151)
四、化学平衡及其计算	(156)
五、化学反应速率	(162)
六、化学反应活化能	(168)
七、典型均相反应分析	(170)
八、吸附与脱附	(177)
九、表面反应	(185)
思考与练习五	(189)
第五章参考文献	(189)

第六章 热 CVD 技术与理论

一、热 CVD 的反应室结构	(191)
二、晶体硅薄膜的制备技术与理论	(198)
三、非晶硅薄膜生长	(206)
四、陶瓷薄膜的热 CVD 生长	(218)
五、化合物半导体薄膜与 MOCVD	(228)
六、热 CVD 薄膜的生长理论	(235)
七、甲硅烷热 CVD 的生长速率模型	(241)
思考与练习六	(252)
第六章参考文献	(253)

第七章 等离子体中的碰撞理论

一、等离子体概述	(256)
二、等离子体中的碰撞问题	(260)
三、电子与中性粒子的碰撞激发	(269)
四、电子碰撞电离	(275)
五、离子与中性粒子的碰撞	(283)
六、等离子体的诊断技术	(290)
思考与练习七	(297)
第七章参考文献	(298)

第八章 等离子体的分析与计算

一、等离子体的描述方法	(300)
二、等离子体的热力学分析	(304)
三、等离子体动力论分析	(312)
四、直流放电鞘层中离子能量分布	(314)
五、射频放电鞘层中离子能量分布	(321)
六、考虑传播角度的离子能量分布	(328)
七、电子能量分布	(339)
八、直流辉光放电宏观参数	(344)
九、射频辉光放电的宏观参数	(359)
思考与练习八	(368)
第八章参考文献	(368)

第九章 等离子体淀积技术与理论

一、反应室结构	(372)
二、离子束淀积技术	(381)
三、a-Si:H 薄膜的制备——PECVD	(392)
四、等离子体淀积中的理论问题	(400)
五、靶中毒的分析与缓解措施	(409)
六、靶中毒的微观分析	(419)
思考与练习九	(426)
第九章参考文献	(426)

第一章 薄膜通论

本章对薄膜科学与技术作一概括的介绍,对薄膜的特性、制备、应用和发展作一个大致的轮廓性介绍。尽管是通论,由于薄膜品种繁多,制备方法有几十个大类,逾百种具体工艺,每种具体工艺又存在一些重大差异,因而不可能包括薄膜的全部。从涉及的面和数量来说,甚至只是其中的凤毛麟角。本章着重于共性,提供的统一生长模型则是从机理上阐明气相淀积法的共性,以此为依据,对薄膜生长科学的理论系统就会一目了然。

一、薄膜及其特点

附着于基体(又称衬底)上而与基体在组分或结构等方面存在着差异的薄层物质称为薄膜。它与表面和界面的区别在于它是个实体。若薄膜厚度过小,由于材料间的互扩散会出现不稳定性,其特性往往由衬底材料决定。若薄膜厚度过大,则可能丧失其固有特性,而与体材料没什么区别。因此严格的说薄膜是指厚度的上、下限有限制的一类薄层材料。一些研究者曾提出这个限制,作者认为厚度为 $0.1 \sim 10000\text{nm}$ 这个范围对于绝大多数材料来说是合适的。更小的厚度,如一个原子层和两个原子层则属量子阱的范围;厚度大于 10000nm 的薄层材料往往会部分甚至全部丧失薄膜的固有性质。应当说这个限制对不同的材料来说是有区别的。

科学与技术的进步已为我们不断地提供了大量优质的体材料,为什么还要大力发展薄膜技术呢?这首先是薄膜具有许多比其体形态下优良得多的特性,如力学、光学、电学、磁学和热学特性。其次是薄膜的结构,如非晶、微晶、多晶及单晶容易通过生长工艺参数及成膜后的处理来控制。再其次是从经济上考虑,许多应用领

域,如大屏幕显示、光记录、光电和热电转换等,需要大面积器件,当采用体材料,其制造设备的体积随器件特征尺寸(半径或长度)的3次方增加,而采用薄膜工艺,则制造设备的体积只随特征尺寸的1~2次方增加。另外所花费的原材料也可大量节约。非晶硅薄膜就是一个好的例子。非晶硅薄膜具有很高的光吸收系数,作为太阳能电池的厚度约 $1\mu\text{m}$ 即能吸收绝大多数阳光,而应用多晶或单晶硅体材料,这个厚度至少 $100\mu\text{m}$ 。另一方面由于硅是四配位结构,不易产生结构变化。应用快冷技术只能制成多晶硅,目前只有采用气相淀积法才是制备非晶硅的唯一方法。应用薄膜工艺所制备的非晶硅太阳能电池,单片宽度已超过 1m ,而多晶硅电池单片只有 $150\times 150\text{cm}^2$ 。因此非晶硅太阳能电池是廉价电池的主要发展方向之一。非晶硅薄膜晶体管阵列也是目前大屏幕显示驱动器的主要方案。

薄膜区别于其体材料的主要特点为:

(1) 薄膜的组分可以突变也可渐变

薄膜的组分可以通过更换靶材和引入气体实现随厚度改变,即形成多层薄膜和同一层内组分缓变的薄膜。这就能制备具有不同特性适于不同应用要求的薄膜。其厚度可以任意变化,不需切片,也没有因机械加工带来的损伤。

(2) 薄膜的特性参数与厚度有关

薄膜生长的初期,往往是围绕核而长大的岛状,只是在以后才逐步连成片形成完整的一层。在极薄的薄膜中,其厚度的均匀性以及因其导致的特性的均匀性是比较差的。界面态对于薄膜特性的影响程度与薄膜厚度有关,为了测量出薄膜自身的特性参数,必须尽量排除衬底和界面的干扰因素。不同参数的测量样品往往对薄膜厚度有不同的要求。例如光学参数的测试需制成厚度为 $0.5\sim 0.8\mu\text{m}$ 的样品,而硬度的测试样品,其厚度应超过 $1\mu\text{m}$,随压头球径大小和负荷而定。

(3) 薄膜具有亚稳态特性

薄膜的亚稳态特性首先表现在刚淀积 (as-deposited) 的薄膜。当衬底温度远低于薄膜材料的熔点或“玻璃”转换温度时, 这种亚稳态特性更加突出。其表现为结构疏松, 填充因子小及特性随外界环境而变化。有些硫族玻璃蒸发薄膜, 当适当退火以后, 其厚度可减小 30% 就是突出的例子。刚淀积薄膜的亚稳态状况与成膜历史和方法有关。目前许多成膜设备为了使薄膜结构致密、表面平滑和性能良好而增加了一些措施, 对正在生长的薄膜表面进行改性, 例如电子轰击、离子轰击等。这种轰击对于提高表面化学吸附速率和降低衬底温度也是很有效的。目前制备优质金刚石薄膜制备的温度是很高的, 给淀积设备在密封和衬底加热系统带来困难, 采用轰击法可以降低衬底温度数百度。另一方面, 制备方法不同, 淀积物粒子在气态时能量相差很大, 溅射粒子的动能一般在 5~20eV, 而蒸发粒子则只有 0.1eV 的量级^[12]。溅射薄膜, 由于淀积前粒子能量大, 容易使结构致密且与衬底结合得牢, 而蒸发薄膜则要差些, CVD 薄膜则介于二者之间。

亚稳态的另一种情况是对于非晶态薄膜而言的。非晶态本身即为一种亚稳态, 这种状态具有较高的内能, 在外界能量作用下, 如光照、加热等, 可克服能量势垒转换成稳态, 亦即晶态。一些材料的玻璃转换温度较低, 亦即上述能量势垒较低, 则容易发生结构变化, 如非晶硒薄膜等。这类材料表现出性能不稳定, 使用寿命低。复印机硒鼓特性退化的原因就是非晶硒薄膜在光和热的双重作用下出现部分晶化的结果。为了提高玻璃转换温度, 工业上已采用掺碲等制成硒合金鼓的办法来提高鼓的使用寿命。非晶硅鼓的寿命比硒鼓的长得多的原因, 除了其耐磨的机械特性以外, 主要是它的玻璃转换温度比非晶硒的高得多。

除了非晶态向晶态转换外, 非晶态本身有时具有几个亚稳态, 亚稳态间的转换更易发生。许多硫族玻璃, 如 GeS 和 GeSe 等, 在光或热的作用下发生结构或特性变化, 其变化量也在 10% 以上。辉光放电分解硅烷 (简记为 GD 法) 所淀积的非晶硅薄膜, 光照前后

其特性发生变化(称为 stabler-wronski 效应, 简称为 S-W 效应)也是在其非晶态未改变的情况下发生的。

(4) 薄膜特性受工艺条件的影响很大

不同的工艺方法所制备的同种薄膜在特性上差别很大, 这是早已为人们所知的事。应用 GD 法制备非晶硅薄膜是技术上一个很大的突破, 这种薄膜的光电特性优良, 广泛用于太阳能电池, 并投入工业化生产。目前非晶硅薄膜晶体管(TFT)及薄膜晶体管阵列正受到人们重视。以 TFT 阵列作液晶显示驱动器在日、美等国已开始商品化, “八五”期间我国也正大力开展研究。但用热 CVD 分解硅烷所制备的薄膜比 GD 法的差, 而用硅靶溅射所制备的更差。不过用热 CVD 法和溅射法所制备的非晶硅薄膜基本上没有 S-W 效应, 在应用上具有潜力, 所以仍为许多学者所关注。不同方法所制备的类金刚石(dimond-like)薄膜的性能差别之大也是众所周知的。

用同种工艺制备同一材料的薄膜, 其特性受工艺参数和反应室内结构细节的影响也是很大的。工艺参数对任何一种薄膜的制备, 都有最佳的配合, 否则所制备的薄膜性能不好, 有时甚至无法制备出薄膜来。反应室的内部结构、尺寸配合及附加环境对薄膜的生长速率及质量也有很大关系。正因为如此, 薄膜研制者根据薄膜的材料及应用要求, 首先必须优选工艺方法, 其次是确定这种方法的淀积设备, 最后是优化工艺条件及其对反应室作些小的更动。优化工艺条件包括气态源的选择与产生, 衬底温度、反应室压力和各种气体的流量控制, 加热方式或放电电源参数(直流、低频交流或射频和功率等)以及抽气速率等等。反应室内的细小改进往往对薄膜淀积质量和速率起重要作用, 包括电场、磁场和温场的加入, 靶与衬底耦合情况的改变, 电极间距的变动, 气流引入位置和分布的调整, 中和线的电压变化和位置变化, 电子轰击和离子轰击的采用, 隔板位置和几何尺寸的选取等等。薄膜研制者一旦选定了工艺方法及淀积设备(这往往要受到条件的限制), 大量的研究工作就