

肖剑荣 著

磁控溅射制备氮化铜薄膜的 结构与性能



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

磁控溅射制备 氮化铜薄膜的结构与性能

肖剑荣 著



中国水利水电出版社

www.waterpub.com.cn

·北京·

内 容 提 要

磁控溅射是一种通用、成熟的薄膜制备工艺技术,其制备工艺可调剂参数较多,通过精细控制能够实现对薄膜结构的有效调控。

本书研究了薄膜的工艺参数、薄膜结构与性能等之间的内在关系,探讨了薄膜的电子运输、光学带隙、热稳定性的有关物理量的变化机制。

全书结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,可供相关工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

磁控溅射制备氮化铜薄膜的结构与性能/肖剑荣著.

—北京:中国水利水电出版社,2019.1

ISBN 978-7-5170-7439-7

I. ①磁… II. ①肖… III. ①铜—金属薄膜—氮化处理—结构—研究②铜—金属薄膜—氮化处理—性能—研究
IV. ①TF811

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 031161 号

书 名	磁控溅射制备氮化铜薄膜的结构与性能 CIKONG JIANSHE ZHIBEI DANHUATONG BAOMO DE JIEGOU YU XINGNENG
作 者	肖剑荣 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:sales@waterpub.com.cn 电话:(010)68367658(营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京亚吉飞数码科技有限公司
印 刷	三河市华晨印务有限公司
规 格	170mm×240mm 16开本 11.25印张 146千字
版 次	2019年4月第1版 2019年4月第1次印刷
印 数	0001—2000册
定 价	57.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

科学技术的迅猛发展,各种元器件精密度的提升,对所需材料的要求越来越高,一种新材料的问世对经济的发展将产生巨大的促进作用。薄膜技术及材料已有近 200 年的发展历史,随着薄膜科学技术与薄膜物理学的快速发展,薄膜在微电子、光学、力学等方面应用日益广泛。薄膜产业的日趋壮大和迫切需求又刺激了薄膜技术和薄膜材料的蓬勃发展,在材料领域展现的地位与作用越来越重要,主要包括,宽带隙、发蓝光半导体薄膜材料,高/低介电常数的介质薄膜材料,压电、铁电、巨磁电阻等薄膜材料以及各类耐磨、耐腐、超硬薄膜材料等。这些新型薄膜材料的崛起,为探索材料在低维纳米尺度内的新现象、新规律,材料的新特性、新功能的开发与研制,扩大薄膜材料的应用范围,提高器件的精密性、可靠性和稳定性等提供了有力的保证。薄膜材料不仅展现出优越的电学、光学、力学等方面的优异性能,并且它还可以根据实际需要进行调控,制备出具有某些特定功能的薄膜材料。同时,薄膜材料制备技术相对简单、成本较低和无毒等,因此薄膜材料及技术被视为 21 世纪科学与技术领域的重要发展方向之一。

磁控溅射是一种通用、成熟的薄膜制备工艺技术,其特点是制备的薄膜生长速度快、膜层致密均匀、针孔缺陷少,纯度高,与基体附着好,其制备工艺可调剂参数较多,通过精细控制能够实现薄膜结构的有效调控。磁控溅射镀膜现已成为真空镀膜的一种通用技术,并广泛应用于科学研究及各行业工业化生产中。本书主要是利用射频/直流磁控溅射技术,在不同的制备参数条件下,制备了氮化铜薄膜(掺杂),研究了薄膜的工艺参数、薄膜结构与性能等之间的内在关系,探讨了薄膜的电子输运、光学带隙、

热稳定性的有关物理量的变化机制,希望能为基于低维薄膜材料表面与界面物理性能的研究、相关材料元器件的设计提供参考。

本书是作者及科研团队多年来从事氮化铜薄膜研究工作的总结,是团队共同努力取得的成果,是集体智慧的结晶。在氮化铜薄膜研究工作及本书材料的收集过程中,桂林理工大学理学院材料物理与计算科学专业在读硕士齐孟、郭雅芳、巩晨阳为本书实验样品制备及表征等方面付出了辛勤的劳动;学院教师程勇博士、马家峰博士、王志勇教授等在薄膜样品的测试分析与材料收集等方面给予了大力的支持,在此一并表示感谢。

感谢桂林理工大学化学与生物工程学院李延伟教授、张淑华教授在晶体结构建模与模拟计算方面提出了许多宝贵的意见和建议;感谢地球科学学院张智教授在成书过程中给予了热心的帮助;感谢桂林电子科技大学材料科学与技术学院周昌荣教授在样品测试方面给予精心指导和无私帮助。

本书工作的研究主要是在国家自然科学基金“金属掺杂氮化铜晶体的原位合成及其导电机理研究(No. 11364011)”和广西自然科学基金“氮化铜薄膜的调控制备及其低温分解效应机理研究(No. 2017GXNSFAA198121)”项目经费支持下完成。

虽然,作者付诸较多的心血致力本书成稿,但是由于学识水平、时间等因素,书中不妥之处在所难免,恳请读者不吝批评指正。

肖剑荣

2018年7月于桂林

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 薄膜简介	1
1.2 薄膜的性质	5
1.3 薄膜制备技术	6
1.4 薄膜的表征技术	14
第 2 章 氮化铜薄膜研究现状	23
2.1 Cu_3N 薄膜的制备技术	24
2.2 Cu_3N 薄膜的晶体结构	26
2.3 电学和光学性能	29
2.4 热、力学性能和耐腐蚀性	31
2.5 Cu_3N 薄膜的应用	32
第 3 章 氮化铜薄膜的制备	34
3.1 磁控溅射技术	34
3.2 JGP-450a 型多功能磁控溅射系统	41
3.3 氮化铜薄膜的制备	48
第 4 章 氮化铜薄膜的结构研究	51
4.1 薄膜的结构分析	51
4.2 薄膜的表面形貌	57
4.3 薄膜的组分	60

4.4	薄膜的晶格常数	62
第5章	氮化铜的性能研究	65
5.1	薄膜的电学性能	66
5.2	薄膜的光学性能	67
5.3	薄膜的热稳定性研究	74
第6章	氮化铜的第一性原理研究	77
6.1	概述	77
6.2	计算方法及过程	79
6.3	氮化铜的电子结构计算结果	86
结论与展望		94
参考文献		97
附录		111

第1章 绪 论

在现今快速发展的社会主义市场经济中,新材料的价值体现不仅仅是诸多新产品的涌现,更重要的是它广泛渗透于人类的生活,影响着人们的生活质量;它奠定了工业经济与技术的物质基础,成为一个国家经济实力的标志;它推进人类对于自然的新认识,拓展人类的生存能力与发展空间,打造人类对于这个世界新的概念与价值观念。在这个意义上,我们可以说,材料是人类文明的奠基石。材料是支撑工业生产与工业技术的物质基础。在现代社会经济生活中,诸多高新技术产品都与新材料技术的发展密切相关。新材料技术已经成为一个国家工业水平与技术能力的重要标志。

1.1 薄膜简介

薄膜不同于通常的气态、液态、固态和等离子态,是一种新的凝聚态物质,可为气相、液相和固相,或是它们的组合,也可以是均相的或非均相的,对称的或非对称的,中性的或电荷的。从种类上,薄膜可分为金属、半导体和绝缘体,单晶、多晶和非晶态,无机和有机薄膜。随着生产和科学技术的发展,对薄膜的需求日益增长,因而促进了人们对薄膜的研制,特别是近年来薄膜的研制工作进展很快。薄膜材料应用非常广泛,主要应用在包装材料方面,随着新材料的兴起,现已经渗透至各个领域。近年来,薄膜在电工电子、太阳能材料方面得到快速的发展,薄膜在各领域的应

用比例如图 1-1 所示。

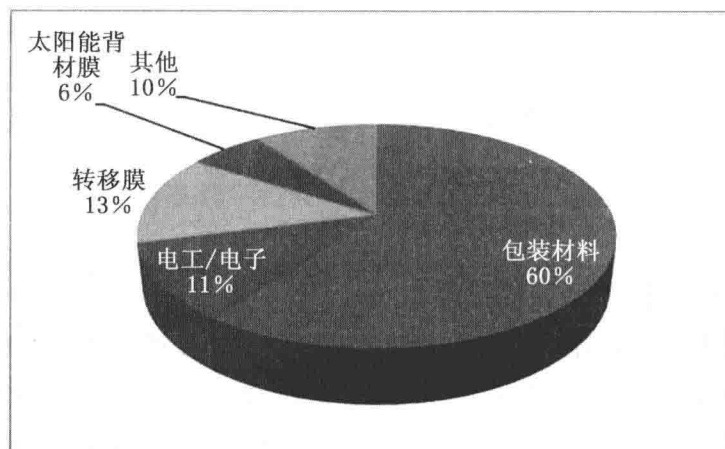


图 1-1 薄膜各领域应用情况

薄膜及相关薄膜器件兴起于 20 世纪 60 年代,是新理论与高技术高度结晶的产物,已成为电子、信息、传感器、光学、太阳能利用等技术的核心基础,在卷镀薄膜产品、塑料金属化制品、建筑镀膜制品、光学薄膜、集成电路、太阳能电池、液晶显示膜、刀具硬化膜、光盘、磁盘等方面都已具有相当大的生产和市场规模,并且与材料科学和工程中的其他学科相互渗透、相互促进,是 21 世纪材料科学与工程的关键所在,更是世界各国高技术竞争的焦点。发展薄膜的基础与应用研究,真正的意义是为了加快高技术应用的步伐,加强传统学科知识和现代学科知识的有机联系,不仅可以扩充块体材料的应用领域与利用高性能的薄膜器件,而且可以通过薄膜的制备技术和自身的特殊结构形式,获得新的人工合成物质与发现新的物理化学性质,创新科学理论。

目前,对薄膜材料的研究正在向多种类、高性能、新工艺等方面发展,其基础研究也在向分子层次、原子层次、纳米尺度、介观结构等方向深入,新型薄膜材料的应用范围正在不断扩大。当前薄膜科学与技术得到迅猛发展的主要原因是,新型薄膜材料的研究工作始终同现代高新技术相联系,并得到广泛的应用,常用的有超导薄膜、导电薄膜、电阻薄膜、半导体薄膜、介质薄膜、绝缘薄

膜、钝化与保护薄膜、压电薄膜、铁电薄膜、光电薄膜、磁电薄膜、磁光薄膜等。近10年来,新型薄膜材料在以下几个方面的发展更为突出:

(1)金刚石薄膜。金刚石薄膜的禁带宽,电阻率和热导率大,载流子迁移率高,介电常数小,击穿电压高,是一种性能优异的电子薄膜功能材料,应用前景十分广阔。金刚石薄膜有很多优异的性质:硬度高、耐磨性好、摩擦系数高、化学稳定性好、热导率高、热膨胀系数小,是优良的绝缘体。金刚石薄膜属于立方晶系,面心立方晶胞,每个晶胞含有8个C原子,每个C原子采取 sp^3 杂化与周围4个C原子形成共价键,牢固的共价键和空间网状结构是金刚石硬度很高的原因。利用它的高导热率,可将它直接积在硅材料上成为既散热又绝缘的薄层,是高频微波器件、超大规模集成电路最理想的散热材料。利用它的电阻率大,可以制成高温工作的二极管,微波振荡器件和耐高温高压的晶体管以及毫米波功率器件等。

(2)铁电薄膜。铁电薄膜的制备技术和半导体集成技术的快速发展,推动了铁电薄膜及其集成器件的实用化。铁电材料已经应用于铁电动态随机存储器(FDRAM)、铁电场效应晶体管(FEET)、铁电随机存储器(FFRAM)、IC卡、红外探测与成像器件、超声与声表面波器件以及光电子器件等十分广阔的领域。铁电薄膜的制作方法一般采用溶胶-凝胶法、离子束溅射法、磁控溅射法、有机金属化学蒸汽沉积法、准分子激光烧蚀技术等。已经制成的晶态薄膜有铈酸锂、铈酸钾、钛酸铅、钛酸钡、钛酸锶、氧化铈和锆钛酸铅等,以及大量的铁电陶瓷薄膜材料。

(3)半导体复合薄膜。以非晶硅氢合金薄膜($a-Si:H$)和非晶硅基化物薄膜($a-SiGe:H$ 、 $a-SiC:H$ 、 $a-SiN:H$ 等)为代表。它有良好的光电特性,可以应用于太阳能电池,其特点是:廉价、高效率和大面积化。为了改善这些器件的性能,又研制了多晶硅膜、微晶硅膜及纳米晶硅薄膜。这些器件已列入各国发展计划中,如日本的“阳光计划”,欧洲的“焦耳-热量计划”,美国的“百万

屋顶计划”，中国的“973”和“863”计划，并已发展成为高新技术产业，另一项有发展前途的是 $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ (小面积效率 $> 18.8\%$) 及 η 为 16.4% 的 CdTe 薄膜太阳电池也列入国家“863”计划。这类半导体薄膜复合材料，特别是硅薄膜复合材料已开始用于低功耗、低噪声的大规模集成电路中，以减小误差，提高电路的抗辐射能力。

(4) 超晶格薄膜材料。随着半导体薄膜层制备技术的提高，当前半导体超晶格材料的种类已由原来的砷化镓、镓铝砷扩展到铟砷、镓锑、铟铝砷、铟镓砷、碲镉、碲汞、锑铁、锑锡碲等多种。组成材料的种类也由半导体扩展到锗、硅等元素半导体，特别是近年来发展起来的硅、锗硅应变超晶格，由于它可与当前硅的平面工艺相容和集成，格外受到重视，甚至被誉为新一代硅材料。

半导体超晶格结构不仅给材料物理带来了新面貌，而且促进了新一代半导体器件的产生，除上面提到的可制备高电子迁移率晶体管、高效激光器、红外探测器外，还能制备调制掺杂的场效应管、先进的雪崩型光电探测器和实空间的电子转移器件，并正在设计微分负阻效应器件、隧道热电子效应器件等，它们将被广泛应用于雷达、电子对抗、空间技术等领域。

(5) 纳米复合薄膜。随着纳米材料的出现，纳米薄膜(涂层)技术也得到相应的发展。时至今日，已从单一材料的纳米薄膜转向纳米复合薄膜的研究，薄膜的厚度也由数微米发展到数纳米的超薄膜。纳米复合薄膜是指由特征维度尺寸为纳米数量级($1 \sim 100\text{nm}$)的组元镶嵌于不同的基体里所形成的复合薄膜材料，有时也把不同组元构成的多层膜如超晶格称为纳米复合薄膜，它具有传统复合材料和现代纳米材料两者的优越性。

纳米复合薄膜是一类具有广泛应用前景的纳米材料，按用途可分为两大类，即纳米复合功能薄膜和纳米复合结构薄膜。前者主要利用纳米粒子所具有的光、电、磁方面的特异性能，通过复合赋予基体所不具备的性能，从而获得传统薄膜所没有的功能。而后者主要通过纳米粒子复合提高机械方面的性能。由于纳米粒

子的组成、性能、工艺条件等参量的变化都对复合薄膜的特性有显著的影响,因此可以在较多自由度的情况下人为地控制纳米复合薄膜的特性。组成复合薄膜的纳米粒子可以是金属、半导体、绝缘体、有机高分子等材料,而复合薄膜的基体材料可以是不同于纳米粒子的任何材料。人们采用各种物理和化学方法先后制备了一系列金属/绝缘体、半导体/绝缘体、金属/半导体、金属/高分子、半导体/高分子等纳米复合薄膜。特别是硅系纳米复合薄膜材料得到了深入的研究,人们利用热蒸发、溅射、等离子体气相沉积等各种方法制备了 Si/SiO_x、Si/a—Si: H、Si/SiN_x、Si/SiC 等纳米镶嵌复合薄膜。尽管目前对其机制不十分清楚,却通过大量实验现象发现在此类纳米复合薄膜中观察到了强的从红外到紫外的可见光发射。由于这一类薄膜稳定性大大高于多孔硅,工艺上又可与集成电路兼容,因而被期待作为新型的光电材料应用于大规模光电集成电路。

由于纳米复合薄膜的纳米相粒子的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应等使得它们的光学性能、电学性能、力学性能、催化性能、生物性能等方面呈现出常规材料不具备的特性。因此,纳米复合薄膜在光电技术、生物技术、能源技术等各个领域都有广泛的应用前景。现以硅系纳米复合薄膜材料为例介绍它们的特性及其应用。

1.2 薄膜的性质

薄膜是由离子、原子或分子的沉积过程形成的二维材料。很难给薄膜下一般性的定义,可以这样理解:采用一定方法,使处于某种状态的一种或几种物质(原材料)的基团以物理或者化学方式附着于某种物质(衬底材料)表面,在衬底材料表面形成一层新的物质,这层新的物质就称为薄膜。

薄膜的基本性质是:具有二维延展性,其厚度方向的尺寸远

远小于其他两个方向的尺寸。不管是否能够形成自持(自支撑)的薄膜,衬底材料是必备的前提条件,即只有在衬底表面才能获得薄膜。广义上,薄膜包括气态、液态和固体三种形态,分别称为气态薄膜、液态薄膜和固体薄膜。这里,我们所指的薄膜仅仅只是固体薄膜。按结晶状态,薄膜可以分为非晶态与晶态,后者进一步分为单晶薄膜和多晶薄膜。单晶薄膜的概念是从外延生长,特别是同质外延和结晶学而来,在单晶衬底材料上进行同质或异质外延,要求外延薄膜连续、平滑且与衬底材料的晶体结构存在对应关系,并且是一种定向生长。这就要求单晶薄膜不仅在厚度方向有晶格的连续性,而且在衬底材料表面方向也有连续性。也有人将取向生长或织构生长的薄膜称为单晶薄膜,但没有严格地考虑晶界或界面。多晶薄膜是指在一个衬底材料上生长的由许多取向相异单晶集合体组成的薄膜。相对于晶态薄膜,非晶态薄膜是指在薄膜结构中原子的空间排列表现为短程有序和长程无序。从化学角度,薄膜可以分为有机薄膜和无机薄膜。依组成元素,可以分为金属薄膜与非金属薄膜。按物理性能,可以划分为硬质薄膜、声学薄膜、热学薄膜、金属导电薄膜、半导体薄膜、超导薄膜、介电薄膜、磁阻薄膜、光学薄膜等。与块体材料相比,由于薄膜厚度方向的尺寸很小,显示出明显的尺寸效应,表现出一些块体材料不具备的力、声、热、电、光等物理特性。

1.3 薄膜制备技术

制备薄膜的方法较多,从物理作用和化学反应角度,也就是按学科分为:物理成膜和化学成膜方法;代表性的薄膜制备方法有:物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)等。

通常,薄膜制备中需考虑的主要问题有:

- (1) 制备方法的选择与制备技术的提高。
- (2) 工艺流程的优化及其与平面工艺的兼容性。

- (3)降低制备成本与提高薄膜器件性能之间的平衡。
- (4)制备过程的安全性及其对环境的影响。

1.3.1 物理气相沉积

一般说来,物理气相沉积是把固态或液态成膜材料通过某种物理方式(如高温蒸发、溅射、等离子体、离子束、激光束等)产生气相原子、分子、离子,再经过输运在基体表面沉积,或与其他活性气体反应形成产物在基体上沉积为固相薄膜的过程。物理气相沉积需用固态或熔化态的物质作为沉积过程的源物质,源物质需经过物理过程转变为气相,工作环境需要较低的气压,在气相中和衬底表面一般不发生化学反应,但反应沉积例外。

1. 真空蒸发镀膜

在真空室内加热,使固态原材料蒸发汽化或升华,并凝结沉积到一定温度的衬底的表面,形成薄膜,这就是真空蒸发镀膜技术,简称蒸发镀,它是一种非常简单的薄膜制备技术,真空蒸镀工作示意图如图 1-2 所示。真空蒸发镀膜分为三个基本过程:

(1)被蒸发材料的加热蒸发过程:通过一定加热方式,使被蒸发材料受热蒸发。

(2)气态原子或分子由蒸发源到衬底的输运过程:该过程蒸发或升华,即由固态或液态转变为气态;主要受真空度、蒸发源-衬底间距、被蒸发材料蒸气压的影响。

(3)衬底表面的沉积过程:包括粒子与衬底表面的碰撞、粒子在衬底表面的吸附与解吸、表面迁移以及成核和生长等过程。根据蒸发源加热方式不同,可以分为几种不同的真空蒸发镀膜方法。常见加热方式有电阻加热、电子束加热、高频感应加热、电弧加热和激光加热等。

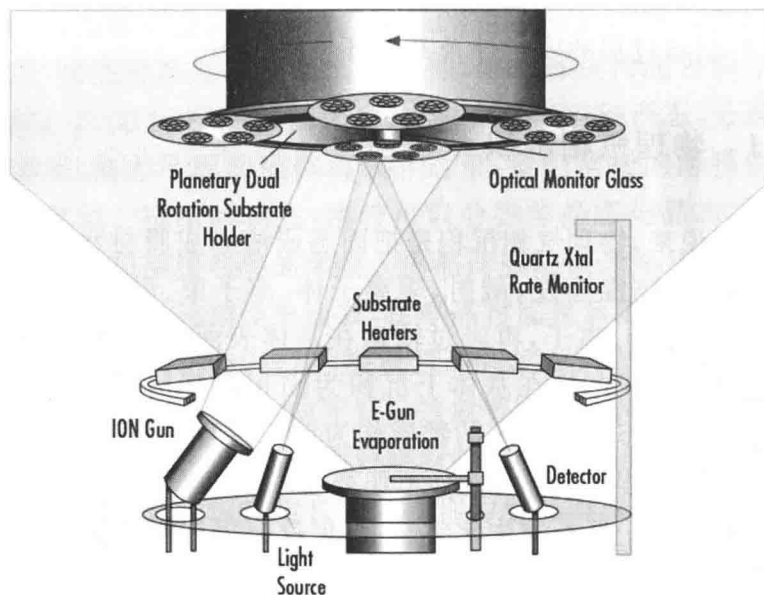


图 1-2 真空蒸镀工作示意图

2. 溅射镀膜

溅射是指利用气体放电产生的正离子,在电场作用下加速成为高能粒子,撞击固体(靶)表面,进行能量和动量交换后,固体表面的原子或分子在轰击下离开表面,利用固体表面被溅射出来的物质沉积成膜的过程,称溅射镀膜。它与真空蒸发镀膜的区别是:一个以动量转换为主,一个以能量转换为主。

溅射镀膜技术的制膜范围较宽,可以用来制备金属膜、导体膜、氧化物膜等。溅射镀膜法较其他镀膜有很多优点:

- (1) 镀膜过程中无相变现象,使用的薄膜材料非常广泛。
- (2) 沉积粒子能量大,并对衬底有清洗作用,薄膜附着性好。
- (3) 薄膜密度高,杂质少。
- (4) 膜厚可控性、重复性好。

(5) 可以制备大面积薄膜;但溅射镀膜也有不足之处,如设备复杂,需要高压,沉积速率低。

入射荷能离子轰击靶材表面会发生一系列物理、化学现象。

它包括以下三类现象：

(1) 靶材表面产生原子或分子溅射，二次电子发射，正、负离子发射，溅射原子返回，杂质原子解吸附或分解，光子辐射等。

(2) 产生表面物理、化学现象，如加热、清洗、刻蚀、化学分解或反应。

(3) 材料表面层发生结构损伤、碰撞级联、离子注入、扩散共混、非晶化等现象。其实，物体置于等离子体中，其表面具有一定的负电位时，就会发生溅射现象，只需要调整其相对等离子体的电位，就可以获得不同程度的溅射效应，从而实现溅射镀膜，溅射清洗或溅射刻蚀及辅助沉积过程。

溅射的基本工作原理是利用辉光放电时正离子对阴极溅射，当作用于低压气体的电场强度超过某临界值时，将出现气体放电现象。气体放电时在放电空间产生大量电子和正离子，在极间电场作用下迁移运动形成电流。根据溅射设备的不同，溅射镀膜可以分为直流溅射、射频溅射和磁控溅射等几种不同的镀膜方式。

3. 脉冲激光沉积

脉冲激光沉积法(PLD法)是20世纪80年代后期发展起来的一种物理沉积方法，该法是很有竞争力的新工艺。该法利用激光对物体进行轰击，然后将轰击出来的物质沉淀在不同的衬底上，得到沉淀或者薄膜，其工作示意图如图1-3所示。

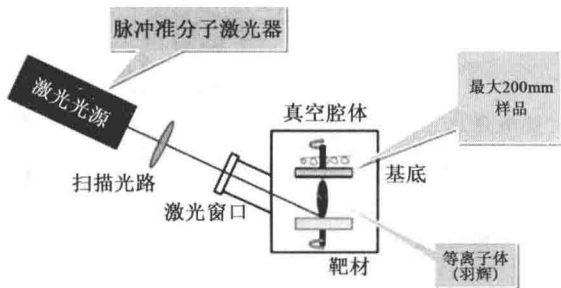


图 1-3 脉冲激光沉积工作示意图

PLD作为一种新的先进的成膜技术。与其他工艺相比，生长

参数独立可调、可精确控制化学计量比,易于实现超薄薄膜的生长和多层膜的制备,生长的薄膜结晶性能很好,膜的平整度也较高。PLD技术的成膜效率高,能够进行批量生产,这是其很大的优势,有望在高质量 ZnO 薄膜的研究和生产中得到广泛的应用。但是由于等离子体管中的微粒、气态原子和分子沉积在薄膜上会降低薄膜的质量,采取相应的措施后可以获得改善,但不能完全消除。而且 PLD 生长在控制掺杂、生长平滑的多层膜和厚度均匀等方面都比较困难,从而比较难以进一步提高薄膜的质量。

4. 离子镀

溅射法是利用被加速的正离子的撞击作用,使蒸气压降低而难蒸发的物质变成气体,这种正离子若打到基片上,还会起到表面清洁的作用,提高薄膜质量,然而这导致了成膜速度受到一定限制。为了解决这一问题,将真空镀膜与溅射镀膜结合起来,利用真空蒸镀来镀膜,利用溅射来清洗基片表面,这种制膜方法被称为离子镀膜。离子镀膜是利用电弧和热丝电子产生沉积原子或离子,然后通过电磁场加速并沉积在基底表面,形成薄膜,其工作示意图如图 1-4 所示。它是结合真空蒸发镀膜和溅射镀膜的特点而发展起来的一种新型镀膜技术。该技术是采用将蒸发或溅

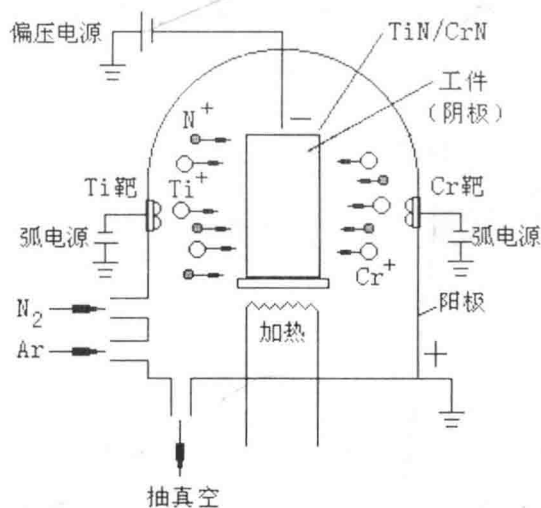


图 1-4 离子镀工作示意图