

# 薄膜物理与技术

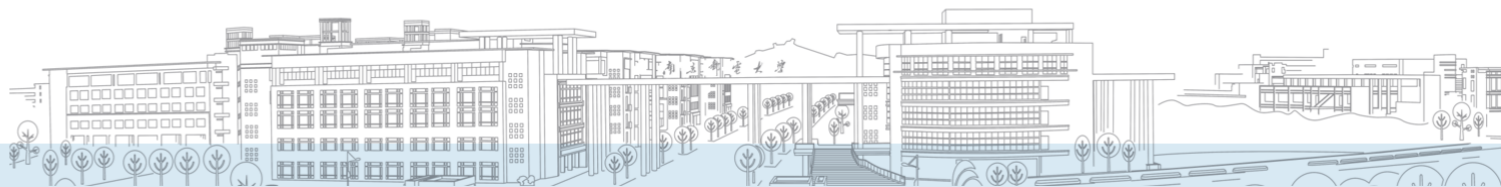
---

主讲：宋春元

教5-311

E-mail: [iamcysong@njupt.edu.cn](mailto:iamcysong@njupt.edu.cn)

材料科学与工程学院



## 物理制备技术:

### 物理气相沉积法

物理气相沉积法 (**Physical vapor deposition**) 是利用某种物理过程, 如物质的蒸发或在受到粒子轰击时物质表面原子的溅射等现象, 实现物质从原物质到薄膜的可控的原子转移过程。

### 物理气相沉积法的共同特点:

- (1) 需要使用固态的或者熔融态的物质作为沉积过程的源物质
- (2) 源物质经过物理过程而进入气相
- (3) 需要相对较低的气体压力环境
- (4) 在气相中及在衬底表面并不发生化学反应

## 物理制备技术:

### 真空蒸发镀膜法:

真空室内，加热蒸发容器中待形成薄膜的源材料，使其原子或分子从表面蒸发逸出，形成蒸气流，入射到基片表面，形成固态薄膜的方法。

### 溅射镀膜法:

在真空条件下，利用带电离子在电磁场的作用下获得足够的能量，轰击固体（靶）物质，从靶材表面被溅射出来的原子以一定的动能射向衬底，在基片上形成薄膜。

### 离子镀:

在真空条件下，利用气体放电使气体或被蒸发物质离化，在气体离子或被蒸发物质离子轰击作用的同时，把蒸发物沉积到基片上的方法。

## 物理制备技术：外延生长

### 外延生长

定义：外延生长就是指在某种起始单晶（衬底）上生长具有相同或接近的结晶学取向的薄层单晶的过程。

- ◆ 当外延膜在同一种材料上生长时，称为**同质外延**；
- ◆ 当外延膜在不同材料上生长时，称为**异质外延**；

外延用于生长元素、半导体化合物和合金薄结晶层。

外延生长可由不同技术来实现：

1. 分子束外延（**Molecular beam epitaxy, MBE**）
2. 液相外延（**Liquid phase epitaxy, LPE**）；



## 物理制备技术：分子束外延（MBE）

分子束外延（**MBE**）**定义**：在超高真空环境下，使具有一定热能的一种或多种分子（原子）束流喷射到晶体衬底，在衬底表面发生反应的过程，由于分子在“飞行”过程中几乎与环境气体无碰撞，以分子束的形式射向衬底，进行外延生长。

分子束外延（**MBE**）**基本原理**：在超高真空系统中（真空度优于 $10^{-11}\text{Pa}$ ，分子平均自由程可达 $1\text{m}$ ）将组成化合物的元素材料分别装入喷射炉内，对面喷射炉相隔一定距离放置衬底（加热到 $600-700^{\circ}\text{C}$ ）。从喷射炉喷出的热分子或热原子束射到衬底表面并沿表面移动，与表面发生反应生长成单晶薄膜。

## 物理制备技术：液相外延

**液相外延：**是指在某种饱和或过饱和溶液中，在单晶衬底上定向生长单晶薄膜的方法。

**原理：**液相外延时，首先在较高温度下把加有溶质的溶剂**溶解成溶液**，当**冷却**到较低温度时，溶液就变成**过饱和状态**。当衬底与这种溶液接触并逐渐降温时，**溶质就将从溶剂里析出**，在**衬底上延伸出新的单晶层**，生长层的组分（包括掺杂）由相图来决定。



## 第三章 薄膜制备的化学工艺学

- 3.1 热生长
- 3.2 化学气相沉积 (CVD)
- 3.3 溶液化学镀膜方法
- 3.4 超薄有机薄膜的LB制备技术



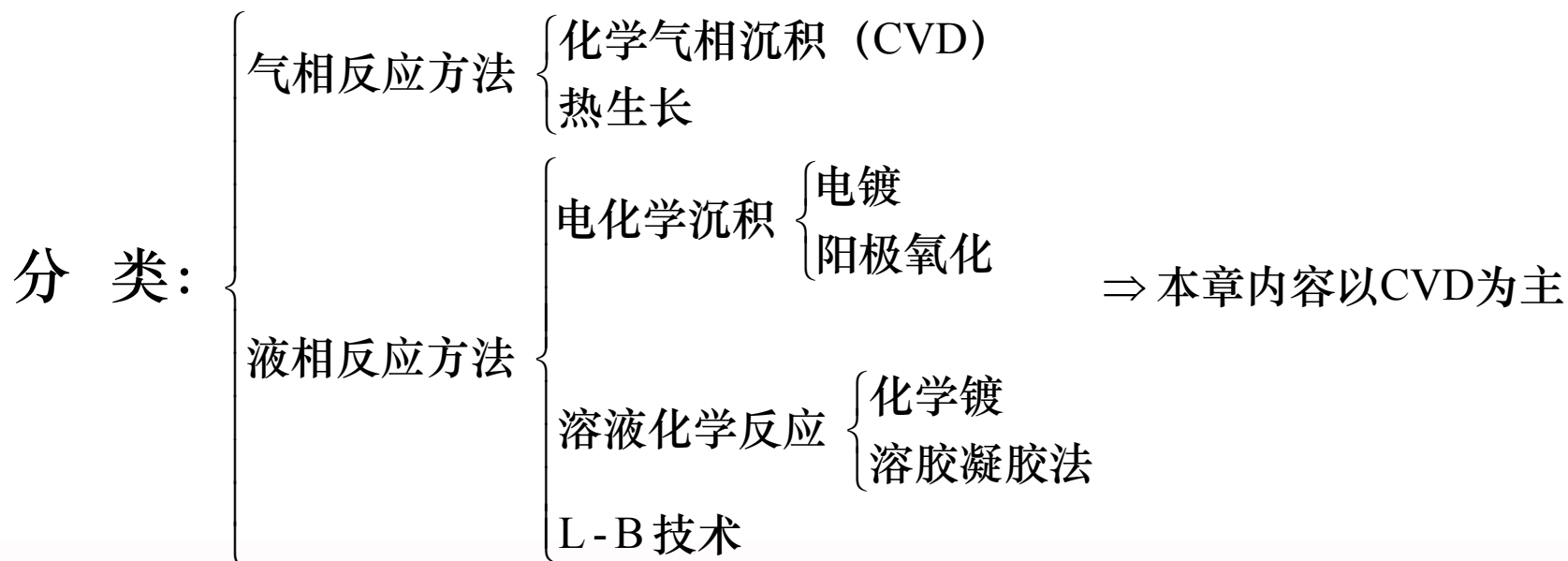


## 概 述

**概念：**薄膜制备过程中，凡是需要在一定**化学反应**发生的前提下完成薄膜制备的技术方法，统称为**薄膜沉积的化学方法**。

**条件：**化学反应需要能量输入和诱发 →  $\begin{cases} \text{热激活作用：CVD、热生长} \\ \text{电化学作用：电镀、阳极氧化处理} \end{cases}$

**优、缺点：**设备简单、成本较低、甚至无需真空环境即可进行；  
化学制备、工艺控制复杂、有可能涉及高温环境。







### 3.1 热生长

**概念：**指在充气环境下，通过加热基片的方式直接获得氧化物、氮化物或碳化物薄膜的方法。



**特点：**非常用技术  
主要用于生长金属或半导体的氧化物薄膜

**设备：**通常在传统的氧化炉中进行。

**主要应用：**制备 $\text{SiO}_2$ 薄膜（用于Si器件制备）

**有用的薄膜性质：**

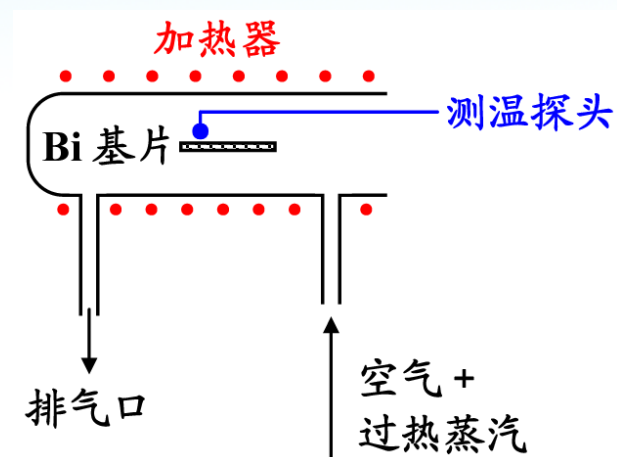
- 绝缘性质 → 电子器件绝缘
- 半导体性质 → 电子线路
- 钝化特性 → 防腐用途

**热生长氧化铋薄膜**

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	367°C
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	蒸汽作用：
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	调节氧分压

**生长与沉积的区别：**

- 生长 → 消耗基体（部分基体转为薄膜）
- 沉积 → 覆盖基体（薄膜物质完全外来）



热生长设备及原理示意图

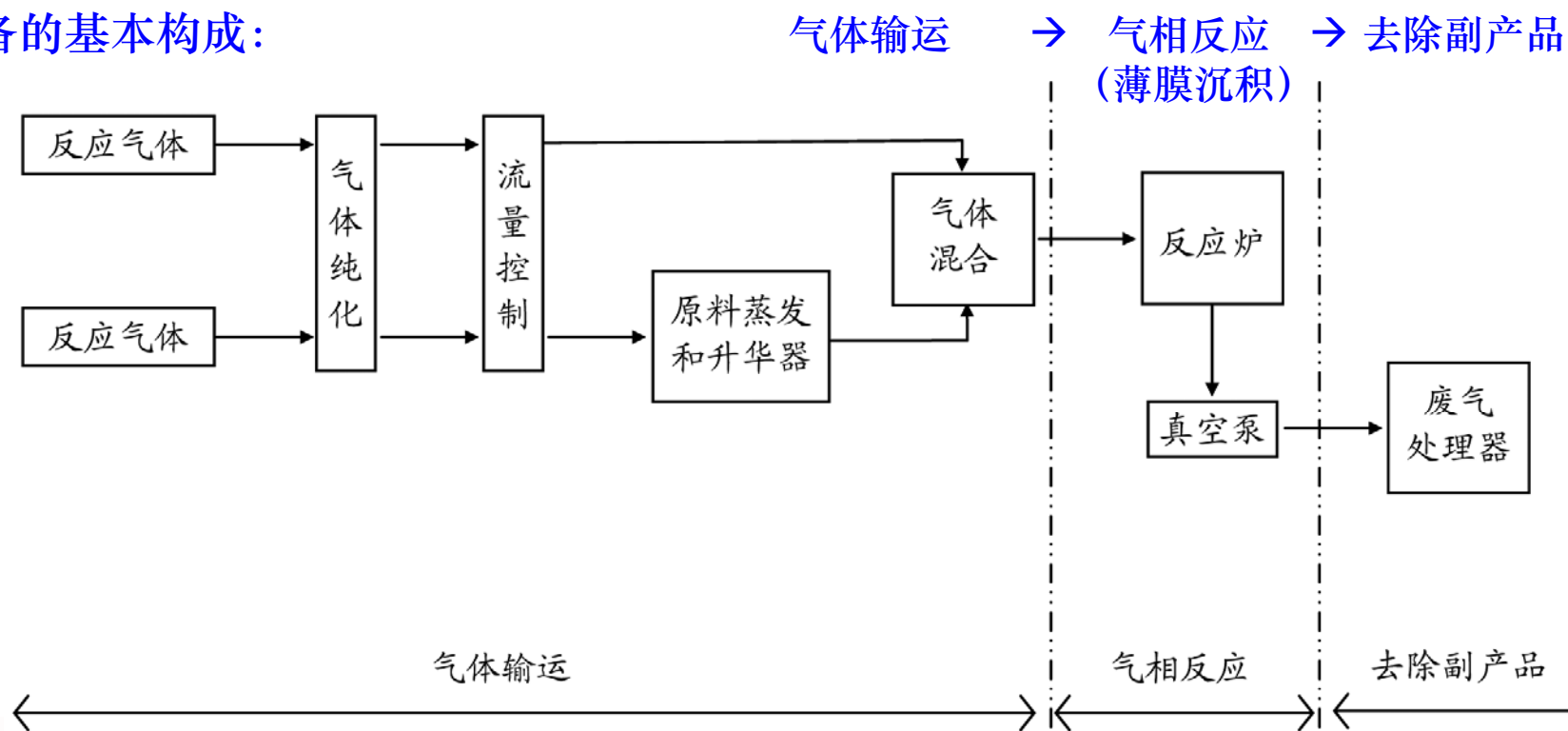


### 3.2 化学气相沉积 (CVD, Chemical Vapor Deposition)

**概念：**气态反应物在一定条件下，通过化学反应，将反应形成的固相产物沉积于基片表面，形成固态薄膜的方法。

**基本特征：**由反应气体通过化学反应沉积实现薄膜制备！

**设备的基本构成：**



### 3.2 化学气相沉积 (CVD, Chemical Vapor Deposition)

**主要优势:**

- 1) 能形成多种金属、非金属和化合物薄膜;
- 2) 组分易于控制, 易获得理想化学计量比, 薄膜纯度高;
- 3) 成膜速度快、工效高 (沉积速率  $\gg$  PVD、单炉处理批量大);
- 4) 沉积温度高、薄膜致密、结晶完整、表面平滑、内部残余应力低;
- 5) 沉积绕射性好, 可在复杂不规则表面 (深孔、大台阶) 沉积;

**主要缺点:**

- 1) 沉积温度高, 热影响显著, 有时甚至具有破坏性;
- 2) 存在基片-气氛、设备-气氛间反应, 影响基片及设备性能及寿命;
- 3) 设备复杂, 工艺控制难度较大。

**化学反应的主控参数:**

- { 气体参数: 流量、组分、温度、分压。。。
- { 设备参数: 真空室构型、基片放置及回转方式。。。

**主要应用场合:**

- { 半导体工业 { 换能器件膜层: 太阳能电池非晶Si膜, 成本 $\downarrow$   
                                { 半导体、介电膜层: III-V族、II-VI族等半导体薄膜
- { 表面处理技术 { 高硬耐磨膜层: TiC、TiN、SiC  
                                { 装饰膜层: TiN

### 3.2 化学气相沉积 (CVD, Chemical Vapor Deposition)

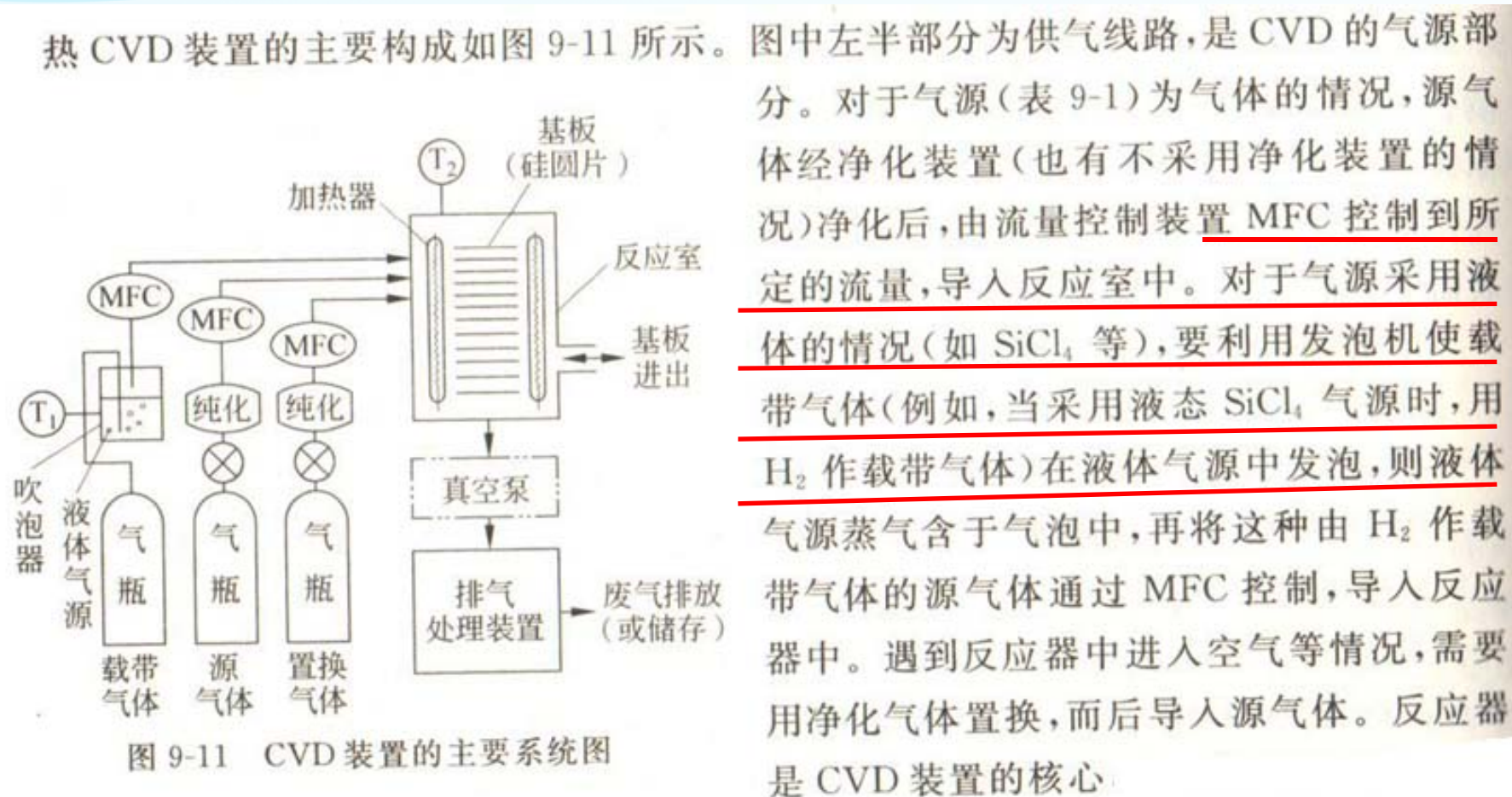
原理：把含有要生成膜材料的挥发性化合物（称为源）汽化，尽可能均匀地送到加热至高温的基片上，在基片上进行分解、还原、氧化、置换等化学反应，并在基片上生成薄膜。作为挥发性化合物使用的有卤化物、有机化合物、碳氢化合物、碳酰等。挥发性的化合物被汽化后，一般与 $\text{H}_2$ 、Ar、 $\text{N}_2$ 等气体（称为载带气体）混合，送入反应室内部，再发生化学反应来生成薄膜。

#### CVD法制备薄膜过程描述（四个阶段）

- (1) 反应气体向基片表面扩散；
- (2) 反应气体吸附于基片表面；
- (3) 在基片表面发生化学反应；
- (4) 在基片表面产生的气相副产物脱离表面，向空间扩散或被抽气系统抽走；基片表面留下不挥发的固相反应产物——薄膜。



### 3.2 化学气相沉积 (CVD, Chemical Vapor Deposition)



### 3.2 化学气相沉积 (CVD, Chemical Vapor Deposition)

在CVD中，**物质的移动速度**（气体分子向基板表面的输送：反应物的浓度、扩散系数、流速、边界层厚度）**与表面的反应速率**（气体分子在基板表面的反应：气态反应物的吸附、反应，气态反应产物的脱离，反应物的浓度，基板的温度等）**决定着**膜层在基板上的**沉积速率**。

最常见的几种**CVD**反应类型有：**热分解反应、还原反应、氧化反应、歧化反应、可逆反应、化学输运反应**等。

### 3.2.1 CVD的主要化学反应类型

热解  
反应

还原  
反应

氧化  
反应

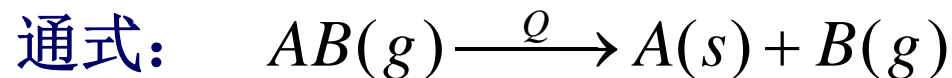
置换  
反应

歧化  
反应

输运  
反应

#### □ 热分解反应（吸热反应）

该方法在简单的单温区炉中，在真空或惰性气体保护下加热基体至所需温度后，导入反应物气体使之发生热分解，最后在基体上沉积出固体薄膜。



主要问题是源物质的选择（固相产物与薄膜材料相同）和确定分解温度。



### 3.2.1 CVD的主要化学反应类型

一、**热解反应**：薄膜由气体反应物的热分解产物沉积而成。

1) 反应气体：氢化物、羰基化合物、有机金属化合物等。

2) 典型反应：

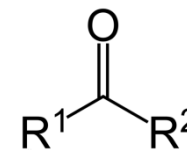
■ **硅烷沉积多晶Si和非晶Si薄膜**： $\text{SiH}_4 (\text{g}) \rightarrow \text{Si} (\text{s}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \quad 650\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$

(氢化物)

■ **羰基金属化合物低温沉积稀有金属薄膜**：

$\text{Ni}(\text{CO})_4 (\text{g}) \rightarrow \text{Ni} (\text{s}) + 4\text{CO} (\text{g}) \quad 140\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{Pt} (\text{s}) + 2\text{CO} (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \quad 600\text{ }^\circ\text{C}$

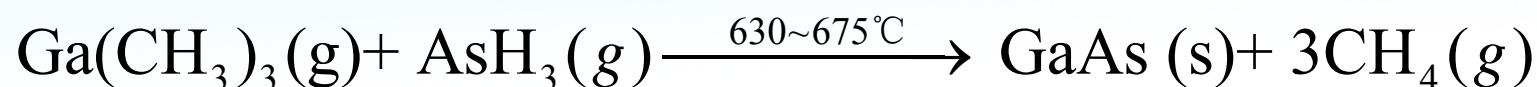


这一类化合物中的羰基化合物和羰基氯化物多用于贵金属(铂族)和其他过渡金属族的沉积。

### 3.2.1 CVD的主要化学反应类型

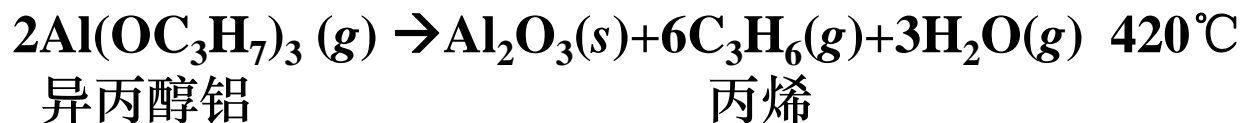
#### ■ 氢化物和金属有机化合物系统：

砷化镓用来制作集成电路衬底、  
红外探测器、 $\gamma$ 光子探测器等。



利用这类热分解体系可在各种半导体或绝缘基板上制备化合物半导体薄膜，如III-V族和II-VI族化合物

#### ■ 有机金属化合物沉积高熔点陶瓷薄膜：



M-C键能小于C-C键，广泛用于沉积金属和氧化物薄膜。

金属有机化合物的分解温度非常低，扩大了基片选择范围以及避免了基片变形问题。

#### ■ 单氨络合物制备氮化物薄膜： $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{AlN}(\text{s}) + 3\text{HCl}(\text{g}) \quad 800\sim 1000^\circ\text{C}$

良好的耐热冲击材料,还是电绝缘体

### 3.2.1 CVD的主要化学反应类型

热解  
反应

还原  
反应

氧化  
反应

合成  
反应

歧化  
反应

输运  
反应

**二、还原反应：**薄膜由气体反应物的还原反应产物沉积而成。

1) 反应气体：热稳定性较好的卤化物、羟基化合物、卤氧化物等 + 还原性气体。

2) 典型反应：

■  $\text{H}_2$ 还原 $\text{SiCl}_4$ 外延制备单晶Si薄膜： $\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g}) \quad 1200^\circ\text{C}$

(单晶硅外延膜的生长)

■ 六氟化物低温制备难熔金属W、Mo薄膜： $\text{WF}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{W}(\text{s}) + 6\text{HF}(\text{g}) \quad 300^\circ\text{C}$   
 $T_{\text{m}} \approx 3380^\circ\text{C}$

(难熔金属薄膜的沉积)

### 3.2.1 CVD的主要化学反应类型

热解  
反应

还原  
反应

氧化  
反应

合成  
反应

歧化  
反应

输运  
反应

三、氧化反应：薄膜由气体氧化反应产物沉积而成。

1) 反应气体：氧化性气氛（如：O<sub>2</sub>）+ 其它化合物气体。

2) 典型反应：

■ 制备SiO<sub>2</sub>薄膜的两种方法： $\text{SiH}_4(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{SiO}_2(s) + 2\text{H}_2(g) \quad 450^\circ\text{C}$

（用于半导体绝缘膜的沉积）

$\text{SiCl}_4(g) + 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{SiO}_2(s) + 4\text{HCl}(g) \quad 1500^\circ\text{C}$

（用于光纤原料的沉积）

### 3.2.1 CVD的主要化学反应类型

热解  
反应

还原  
反应

氧化  
反应

合成  
反应

歧化  
反应

输运  
反应

**四、化学合成反应：**薄膜由化学合成反应生成的碳化物、氮化物、硼化物沉积而成。

1) 反应气体：卤化物 + 碳、氮、硼的氢化物气体。

2) 典型反应：

■ 硅烷、甲烷置换反应制备碳化硅薄膜： $\text{SiCl}_4(g) + \text{CH}_4(g) \rightarrow \text{SiC}(s) + 4\text{HCl}(g) \quad 1400^\circ\text{C}$

■ 二氯硅烷与氨气反应沉积氮化硅薄膜：



■ 四氯化钛、甲烷置换反应制备碳化钛薄膜：





### 3.2.1 CVD的主要化学反应类型

热解  
反应

还原  
反应

氧化  
反应

合成  
反应

歧化  
反应

运输  
反应

**五、歧化反应：** 对具有多种气态化合物的气体，可在一定条件下促使一种化合物转变为另一种更稳定的化合物，同时形成薄膜。

1) 反应气体：可发生歧化分解反应的化合物气体。

2) 典型反应：

■ 二碘化锗 ( $\text{GeI}_2$ ) 歧化分解沉积纯Ge薄膜：





### 3.2.1 CVD的主要化学反应类型

热解  
反应

还原  
反应

氧化  
反应

合成  
反应

歧化  
反应

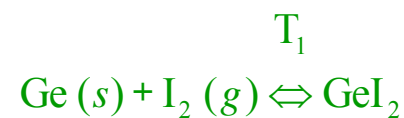
运输  
反应

**六、运输反应：**把需要沉积的物质当作源物质（不具挥发性），借助于适当的气体介质与之反应而形成一种气态化合物，这种气态化合物再被运输到与源区温度不同的沉积区，并在基片上发生逆向反应，从而获得高纯源物质薄膜的沉积。

1) 反应气体：固态源物质 + 卤族气体。

2) 典型反应：

■ 锗（Ge）与碘（I<sub>2</sub>）的运输反应沉积高纯Ge薄膜：



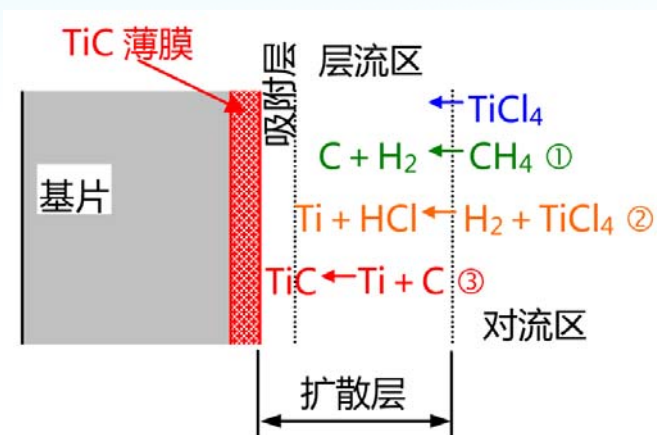
（类似于Ti的碘化精炼过程）： $\text{Ti}(s) + 2\text{I}_2(g) \xrightarrow{100-200^\circ\text{C}} \text{TiI}_4(g)$







### 3.2.2 CVD的化学反应和沉积原理



#### 一、反应过程【以 $\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{TiC}(\text{s}) + 4\text{HCl}(\text{g})$ 为例说明】

■ 各种气体反应物流动进入扩散层；

■ 第①步（甲烷分解）： $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$

■ 第②步（Ti的还原）： $\text{H}_2 + \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{Ti} + \text{HCl}$

■ 第③步（游离Ti、C原子化合形成TiC）： $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$

#### 二、CVD形成薄膜的一般过程：

- 1) 反应气体向基片表面扩散；
- 2) 反应物气体吸附到基片；
- 3) 反应物发生反应；
- 4) 反应产物表面析出、扩散、分离；
- 5) 反应产物向固相中扩散，形成固溶体、化合物。

#### 注意：

- 1) 反应应在扩散层内进行，否则会生成气相均质核，固相产物会以粉末形态析出；
- 2) 提高温度梯度和浓度梯度，可以提高新相的形核能力；



### 3.2.3 CVD沉积装置

#### 一、概述：

1) 基本系统构成：{ 反应气体和载气的供给和计量装置  
加热和冷却系统  
反应气体的排出装置或真空系统

2) 最关键的物理量：{ 气相反应物的过饱和度  
沉积温度

Why?

二者决定：薄膜沉积过程中的 { 形核率 → 进而决定获得的是 { 单晶 薄膜!  
沉积速率 { 多晶  
微观结构 { 非晶



### 一、概述：

### 3) 分类：

- 按工作压力不同，可分为
  - 常压 CVD：无需真空、靠载气输运、污染较大
  - 低压 CVD：易于气化反应物、无载气、污染小
- 按沉积温度不同，可分为
  - 低温 CVD (200 ~ 500°C)
  - 中温 CVD (500 ~ 1000°C)
  - 高温 CVD (1000 ~ 1300°C)
- 按加热方式不同，可分为
  - 热壁 CVD：整炉高温、等温环境
  - 冷壁 CVD：局部加热（仅基片和基片架）
- 按反应激活方式不同，可分为
  - 热激活（普通 CVD）
  - 光致活化 CVD（紫外光、激光、可见光）
  - 等离子体激活（PECVD）

所有**CVD**反应体系需满足三个条件：

- （1）在沉积温度下，反应物必须有足够高的蒸汽压，要保证能以适当速度被引入反应室；
- （2）反应产物除了所需要的沉积物为固态薄膜之外，其他反应物必须是挥发性的；
- （3）沉积薄膜本身必须有足够低的蒸汽压，以保证沉积的薄膜在整个沉积反应过程中都能保持在受热的基体上；基体材料在沉积温度下的蒸汽压也必须足够低。

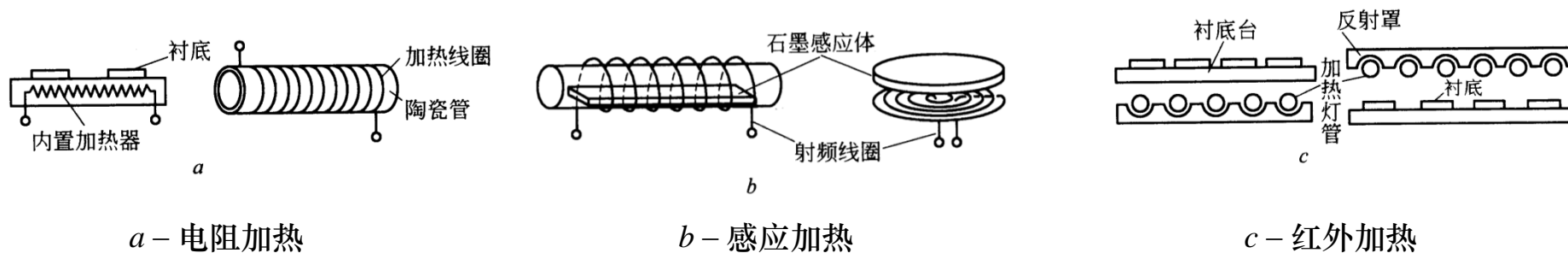
### 3.2.3 CVD沉积装置

#### 二、高温和低温CVD装置:

1) 选用原则:
 

{	高温CVD	⇒	$\left\{ \begin{array}{l} \text{气相过饱和度} \downarrow \\ \text{沉积温度} \uparrow \end{array} \right.$	⇒	$\frac{\text{平衡组织、更完整}}{(\text{单晶、粗晶})}$	⇒	强调薄膜质量
	低(中)温CVD	⇒	$\left\{ \begin{array}{l} \text{气相过饱和度} \uparrow \\ \text{沉积温度} \downarrow \end{array} \right.$	⇒	$\frac{\text{非平衡组织、细化}}{(\text{微晶、非晶})}$	⇒	强调低温沉积

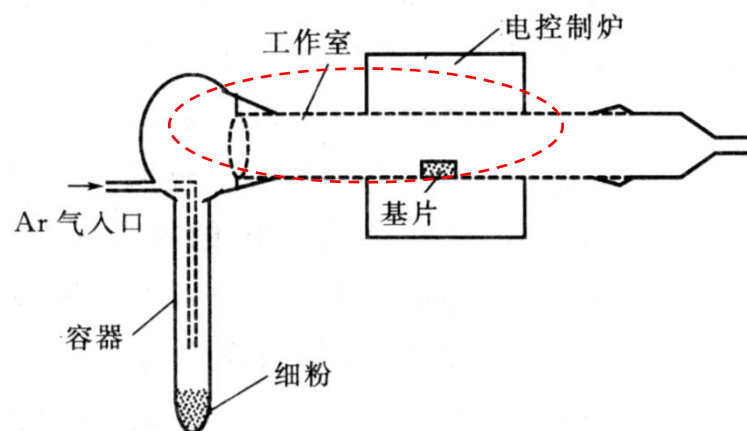
2) 高温CVD的加热装置: 一般可分为电阻加热、感应加热和红外辐射加热三类。



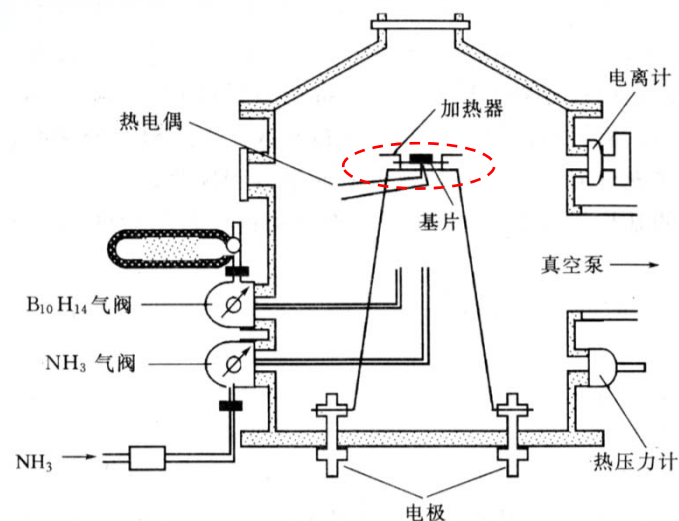
典型的CVD加热装置示意图



3) 高温CVD装置：又可根据加热方式不同分为 { 热壁式  
冷壁式 } 两类。



a — 热壁式  
反应室被整体加热



b — 冷壁式  
只加热样品台和基片 (电加热 或 感应加热 常用)

典型的高温CVD装置示意图



4) 中、低温CVD装置: 利用  $\begin{cases} \text{等离子体} \\ \text{高能光子} \end{cases}$  激活反应  $\rightarrow \begin{cases} \text{电磁加热: } T = 300 \sim 900^{\circ}\text{C} \\ \text{光致加热: } T = \text{室温} \sim 500^{\circ}\text{C} \end{cases}$

→ 具体沉积装置将结合PECVD、激光辅助CVD等后续内容详细介绍。

? 为什么需要引入低温CVD: 器件引线用的Al材料与Si衬底在  $T > 450^{\circ}\text{C}$  后会发生化学反应!  
为避免破坏半导体器件的结构和功能, 要求  $T < 500^{\circ}\text{C}$ !

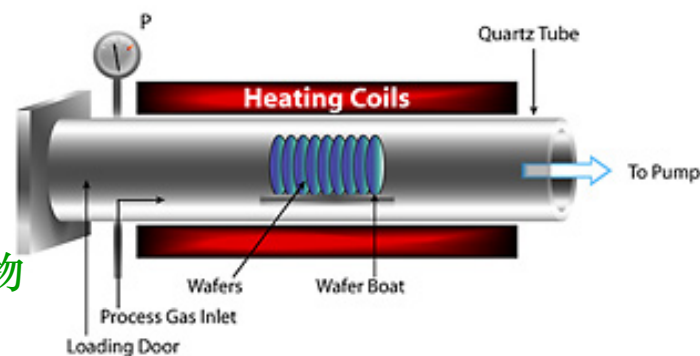
! 低温CVD的主要应用场合: 用于制备各类绝缘介质薄膜, 如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等。

### 三、低压CVD (Low Pressure CVD, LPCVD) 装置:

1) 与常压CVD的区别: 工作在真空下  $\rightarrow$  需真空系统!

2) 优点: 沉积速率高、厚度均匀性好、薄膜致密、  
污染几率小 (一般样品垂直于气流方向摆放)

3) 低压的作用: 降低反应室压力, 提高反应气体和反应产物  
通过边界层的扩散能力。



低压CVD装置示意图  
( $P \ll 1 \text{ atm}$ , 可低至  $10^2 \text{ Pa}$ 左右)

总体效果:  $\uparrow$  沉积速率 ( $>10\times$ ) !!!



四、激光辅助CVD装置：用激光作为辅助激发手段，促进或控制CVD过程的进行。

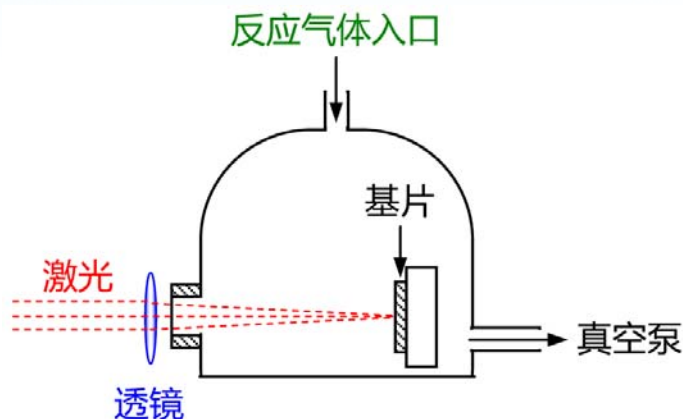
1) 激光的特点：能量集中、单色性好、方向性好

2) 激光的作用：

{	热作用	{	加热基片
		{	热分解气体
{	光化学作用	{	控制反应速度
			控制沉积区域
			活化、敏化、分解反应物
		{	诱发反应

3) 主要优势：

- ① 反应迅速集中、无污染；
- ② 能量高度集中、浓度梯度和温度梯度大、成核生长好；
- ③ 对参与反应物和沉积方向性具有选择能力；
- ④ 沉积速率很高，基片整体温升很小（50℃的衬底温度下既可实现SiO<sub>2</sub>薄膜的沉积！）



激光辅助CVD装置示意图

**五、光化学气相沉积装置：**用高能光子有选择地激发表面吸附分子或气体分子而导致键断裂，从而产生自由化学粒子直接成膜或在基片上形成化合物沉积。

1) **主要活化机制：**直接光致分解、汞敏化诱发分解等。

2) **主要控制因素：**

① **光的波长（光子能量）** → 控制气相的分解和形核  
( $E = h \cdot \nu = hc / \lambda$ )

② **基片温度** → 只影响扩散传输、不影响化学反应

3) **主要优点：**

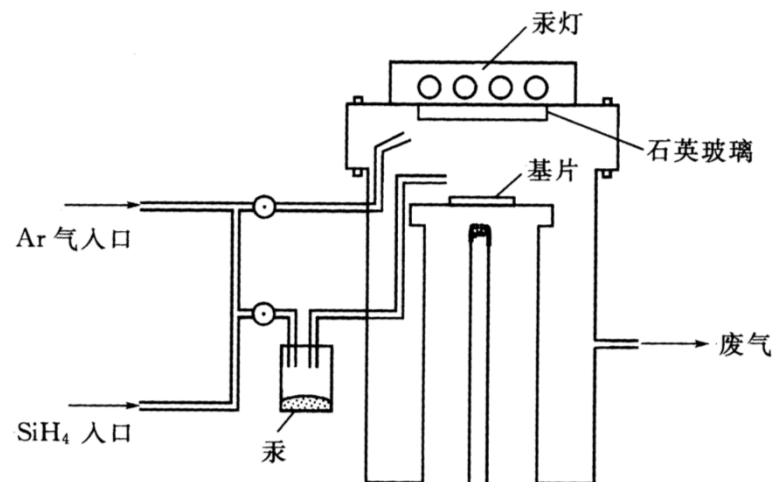
① 沉积温度低、无需高能粒子轰击，可获得结合好、高质量、无损伤的薄膜；

② 沉积速率快；

③ 可生长亚稳相和形成突变结 (*abrupt junction*) 。

4) **主要应用场合：**

低温沉积各种高质量金属、介电、半导体薄膜。



汞敏化硅烷沉积  $a\text{-Si:H}$  的装置



$\text{Hg}^*$ : 紫外辐射激发的汞原子

#### 六、有机金属化合物CVD (MOCVD, Metal Organic CVD) :

**概念：** 利用低气化温度的有机金属化合物加热分解而进行气相外延生长薄膜的CVD方法，主要用于各种化合物、半导体薄膜的气相生长。

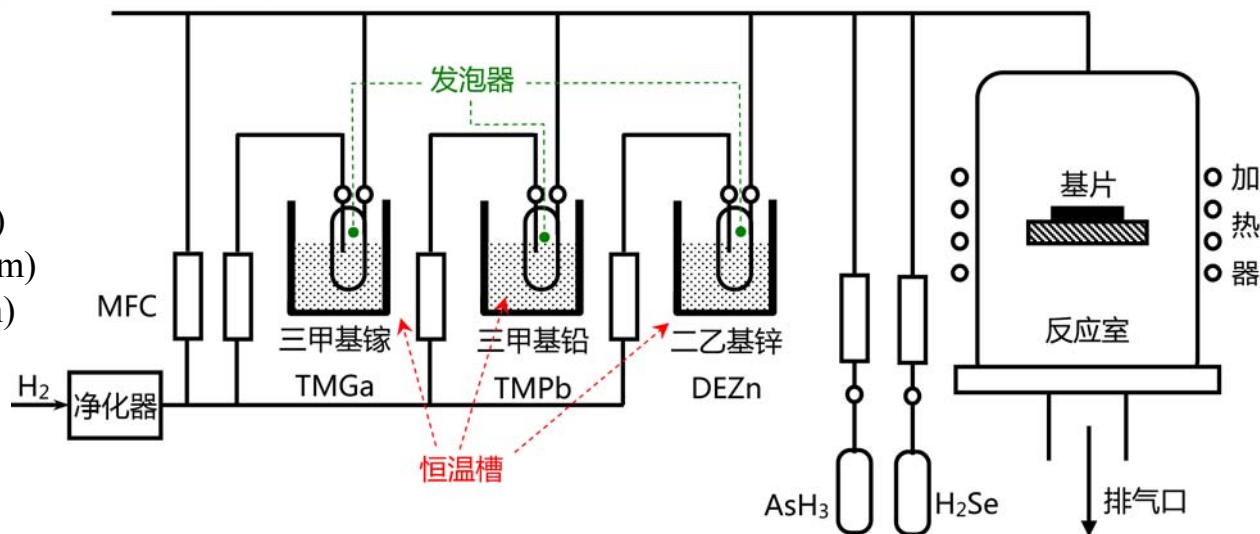
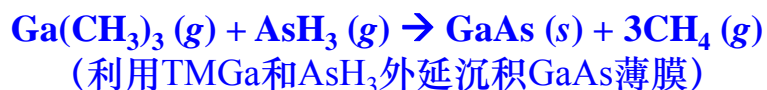
##### 1) 与一般CVD的区别：

① 反应物主要是低气化温度的有机金属化合物，如：

三甲基镓 TMGa (TriMethyl Gallium)  
三甲基铝 TMAI (TriMethyl Aluminum)  
三甲基铅 TMPb (TriMethyl Plumbum)  
二乙基锌 DEZn (DiEthyl Zinc)

.....

② 整个薄膜的沉积过程必然伴随着有机金属化合物的裂解、化合反应，如：



垂直式MOCVD装置示意图 (GaAs基片沉积Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As半导体膜)

**制备过程：** 高纯H<sub>2</sub>作为载气将原料气体稀释并充入反应室，TMGa、TMPb和DEZn的发泡器分别用恒温槽冷却，基片由石墨托架支撑并由反应室外的射频线圈加热。

### 六、有机金属化合物CVD (MOCVD, Metal Organic CVD) :

#### 2) MOCVD的反应物气体:

- ① 对反应物的要求:
- 1) 常温稳定性好, 较易处理;
  - 2) 反应副产物不应阻碍外延生长, 不污染生长层;
  - 3) 室温下具有较高的蒸气压 [ $\geq 1$  Torr ( $\approx 133$  Pa)], 易于实现低温挥发。

② 满足上述要求的主要有两类气体:

强非金属性元素的氢化物

AsH<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>、SiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>Se等

金属烷基化合物

TMX<sub>(三甲基金属化合物)</sub>、DEX<sub>(二乙基金属化合物)</sub>等

#### 3) MOCVD的优点:

- ① 反应装置简单, 生长温度范围宽、易控制, 适于大批量生产;
- ② 沉积温度低: 如沉积ZnSe膜—普通CVD 850℃、MOCVD仅需350℃;
- ③ 适用范围广: 可沉积几乎所有的化合物和半导体合金;
- ④ 化合物成分及梯度可精确控制, 薄膜均匀性, 性能重复性好;
- ⑤ 沉积速率高度可控, 可制备超晶格材料和外延生长高精度异质结构。

4) MOCVD的缺点: 原料易燃、部分有剧毒 → 制、储、运、用困难, 防护要求严格!

#### 七、等离子体增强CVD (PECVD, Plasma Enhanced CVD) :

##### 1) 概述:

① **概念:** 在低压化学气相沉积过程进行的同时, 利用辉光、电弧、射频、微波等手段促使反应气体放电产生等离子体, 从而对反应沉积过程施加影响的CVD技术。

##### ② 基本特征:

- 应用等离子体的CVD方法;
- 采用低温等离子体 (当地温度↓、电子温度↑↑) ;
- 沉积时, 基片温度很低;
- 薄膜性能比其它CVD方法更佳。





### 七、等离子体增强CVD (PECVD, Plasma Enhanced CVD) :

④ 等离子体的组成: { 带电粒子 (高能自由电子+正负离子)  
中性粒子 (激发态原子、分子+基态原子、分子)  
光子

⑤ 等离子体的作用: 高能自由电子的平均能量达 1~20 eV, 足以使大多数气体电离/分解  
→ 电子动能 代替 热能 成为主要的气体分解、活化驱动力  
→ 粒子相互作用可很快获得高能态、高化学活性和高反应能力,  
→ 而基片不会因额外加热而受损!

### ⑥ PECVD与其它CVD方法的根本区别:

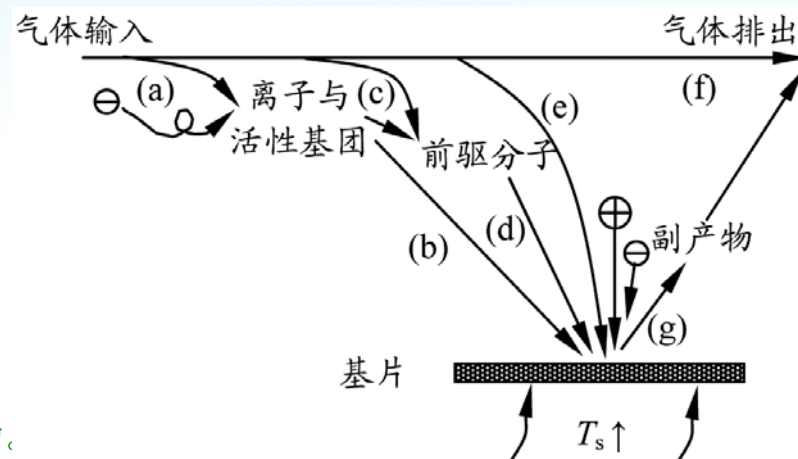
- 1) 等离子体中的高能自由电子为化学反应提供了激活能  $E_a$ ;
- 2) 气体分子的分解、化合、激发和电离主要来自电子与气体分子的碰撞作用;
- 3) 低温下即可形成高活性化学基团;    4) 低温薄膜沉积得以实现。

⑦ 低温实现CVD沉积的好处: 可避免 { 膜基间不必要的扩散和化学反应  
材料组织和性能的恶化  
热应力和变形

### 七、等离子体增强CVD（PECVD，Plasma Enhanced CVD）：

#### ⑧ PECVD沉积薄膜的主要微观过程：

- (a) 气体分子与高浓度高能电子碰撞生成离子及活性基团；
- (b) 活性基团直接扩散到基片；
- (c) 活性基团与其它气体分子作用，形成所需前驱分子；
- (d) 所需前驱分子扩散到基片；
- (e) 未经活化气体分子直接扩散到基片；
- (f) 部分气体被直接排出；
- (g) 到达基片表面的各种基团反应沉积，并释放反应副产物。



PECVD 沉积薄膜的基本微观过程示意图

#### ⑨ PECVD的分类：

- 直流辉光放电型
- 射频耦合型
  - 电容耦合式
  - 电感耦合式
- 微波谐振型
  - 直接激发式
  - 电子回旋共振式(ECR)



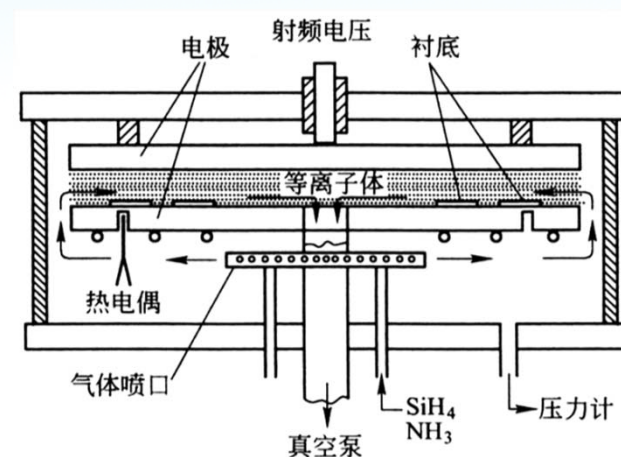
### 七、等离子体增强CVD (PECVD, Plasma Enhanced CVD) :

#### 2) 电容耦合型射频 PECVD装置:

① 直流辉光放电 PECVD装置与右图所示的**电容耦合型射频** PECVD装置结构类似, 区别在于使用的电源不同:

- 前者使用直流电源, 因而要求电极具有导电性, 只能用于电极和薄膜都具有良好导电性的场合;
- 后者使用射频电源, 对电极及薄膜材料无要求。

② PECVD 主要用于沉积介电材料薄膜, 等离子体的产生多借助于射频耦合放电, 故直流辉光放电型并不常用。



电容耦合型平行极板式射频PECVD装置  
(课本 P94 图3-5)

③ 电容耦合型射频 PECVD装置的主要缺点:

#### ■ 存在溅射污染薄膜的问题:

电极耦合能量 → 到 → 等离子体 → 引起 → 电极表面鞘层电位 ↑ → 导致 → 离子轰击基片与阴极 → 造成 → 阴极溅射 → 后果 → 污染薄膜!

#### ■ 输入功率有限:

输入功率 ↑ → 导致 → 等离子体密度 ↑ → 造成 → 辉光放电 → 转为 → 弧光放电 → 后果 → 可能损坏电极!! ← 因此 → 等离子体功率受限

④ 改进途径: 无电极耦合 → 电感式耦合!

### 七、等离子体增强CVD (PECVD, Plasma Enhanced CVD) :

#### 3) 电感耦合型射频 PECVD装置:

##### ① 工作原理:

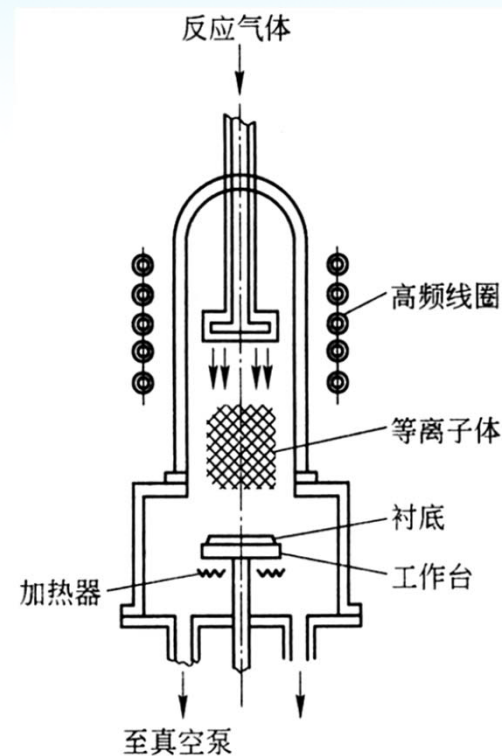
- 置于反应器之外的线圈由射频电源驱动产生高频交变电场
- 高频电场诱发室内气体击穿放电、电离形成等离子体
- 在反应气体下游放置基片，即可得到薄膜的沉积
- 也可以在上游只通入惰性气体，而在下游输入反应气体，使之在惰性气体电离的等离子体作用下活化反应，完成沉积

##### ② 主要优点:

- 无电极放电，不存在离子轰击电极/基片而造成的溅射污染；
- 不存在电极表面转为弧光放电的风险，不会损坏电极；
- 可提高等离子体密度两个数量级 ( $\uparrow 10^{12} e/cm^3$ ) 。

##### ③ 主要缺点:

- 等离子体的均匀性较差；
- 不易在大面积基片上实现薄膜的均匀沉积。



电感耦合型射频PECVD装置

### 七、等离子体增强CVD (PECVD, Plasma Enhanced CVD) :

#### 4) 直接激发式微波谐振型 PECVD装置:

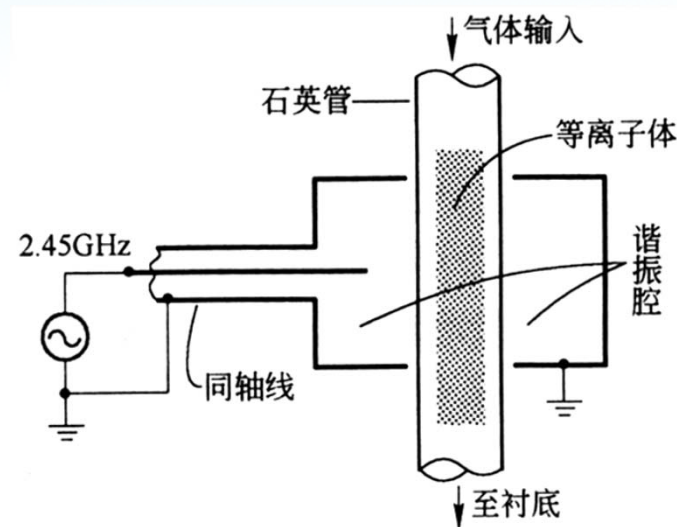
##### ① 工作原理:

→ 谐振腔套在石英管之外，微波天线(同轴线的内导体)将微波能量耦合至谐振腔内后，在腔内形成微波电场的驻波并引起谐振。

(工业用微波频率一般为2.45 GHz，波长12 cm)

→ 通有反应气体的石英管穿过微波电场幅值最大的谐振腔中心部位，当微波电场强度超过气体击穿场强时，气体电离形成等离子体。

→ 在等离子体下游放置基片并调节至合适的温度，就可获得CVD薄膜的沉积。



直接激发式微波谐振 PECVD装置

##### ② 主要优点:

- 无电极放电，不存在污染问题；
- 微波能量更高，可在低压下实现气体电离，等离子体的电荷密度更高，薄膜成分更纯净。

### 七、等离子体增强CVD (PECVD, Plasma Enhanced CVD) :

#### 5) 电子回旋共振 (ECR, Electron Cyclotron Resonance) PECVD:

##### ① 工作原理:

- 微波能量由长方形波导窗耦合进入反应器，使其中的反应气体击穿电离形成等离子体。
- 为进一步提高等离子体的电荷密度，还外加一个与微波电场相垂直的磁场。

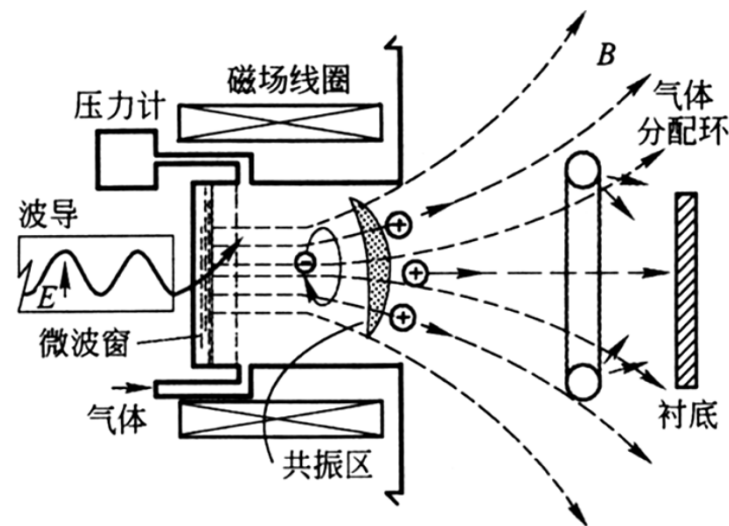
电子受力:  $\vec{F} = -q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$

电子运动轨迹: 
$$\begin{cases} x = \frac{Et}{B} \left( 1 - \frac{\sin \omega \cdot t}{\omega \cdot t} \right) \\ y = \frac{qE}{m\omega^2} (1 - \cos \omega \cdot t) \end{cases} \rightarrow \text{转向反复改变的螺旋线!}$$

$\omega$  达到电子谐振频率  $\omega_m$  时，谐振达到最大，实现最高能量输入!

$$\omega_m = \frac{qB}{m}$$

式中:  $q$  — 电子电量;  $\vec{E}$  — 交变电场强度;  $\vec{B}$  — 磁场强度;  
 $\vec{v}$  — 电子速度;  $\omega$  — 电子摆动角频率;  $m$  — 电子质量



电子回旋共振 (ECR) PECVD装置



### 七、等离子体增强CVD (PECVD, Plasma Enhanced CVD) :

#### 5) 电子回旋共振 (ECR, Electron Cyclotron Resonance) PECVD:

##### ① 工作原理:

- 电子在流场压力及电磁场的共同作用下,一方面向下游移动,一方面还以谐振频率发生高速回旋运动,
- 电子运动路径↑↑ → 电子与气体分子发生碰撞促使其电离的几率↑↑
- 等离子体密度显著↑↑ ( $>10^{12} \text{ e/cm}^3$ )
- ECR装置实际上就是一个超高电荷密度的离子源,其产生的等离子体具有极高的电荷密度和活性!

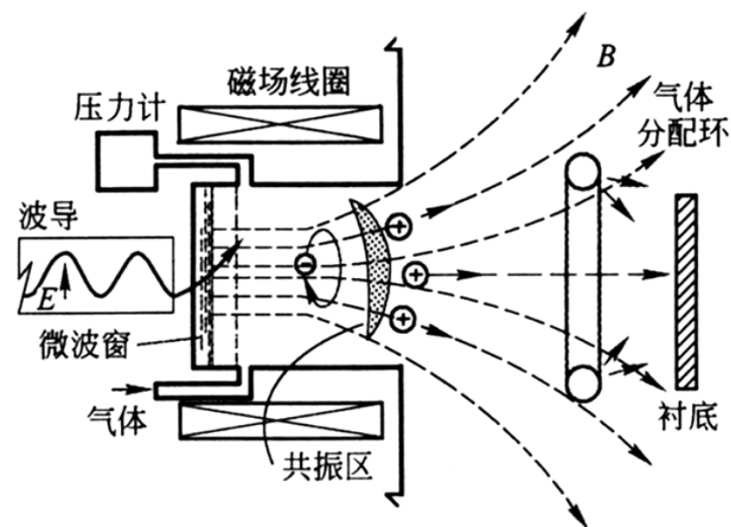
##### ② ECR PECVD的基本特点:

- 需要高真空环境:  $P = 10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ ;
- 气体电离程度接近100%,比一般 PECVD 高 3个数量级以上;
- ECR离子束既是沉积物活性基团,又带有很高的能量。

##### ③ ECR PECVD的优势:

- ECR是方向、能量可控的离子源 → 对复杂形状样品覆盖性好!
- 沉积离子都带有几个eV能量 → 改善表面扩散 → 薄膜致密、性能好!
- 低气压低温沉积、沉积速率高、无电极污染。

电子回旋共振 (ECR) PECVD装置



##### ④ 应用: 广泛用于沉积硅酸盐、半导体、光学/光伏材料薄膜。



## 七、等离子体增强CVD (PECVD, Plasma Enhanced CVD) :

### 6) 关于 PECVD的小结:

- ① PECVD不能替代其它CVD方法;
- ② PECVD 沉积的薄膜质量优于传统CVD;
- ③ PECVD 应用广泛, 但成本可能很高;
- ④ PECVD的主要优点在于:
  - 低温沉积;
  - 薄膜的内应力小、不易破损;
  - 薄膜的介电性能好;
  - 化学反应没有温度依赖性。

### 3.3 溶液化学镀膜方法

#### 3.3.1 电镀

**概念：** 电流通过在电解液中的流动而产生化学反应，在阳极或阴极上沉积薄膜的方法。

→具体地，即利用**电解反应**，在  $\begin{cases} \text{阳极} \\ \text{阴极} \end{cases}$  表面，利用  $\begin{cases} \text{氧化反应} \\ \text{还原反应} \end{cases}$   $\xrightarrow[\text{沉积}]{\text{生长}}$   $\begin{cases} \text{氧化物} \\ \text{金属} \end{cases}$  薄膜  $\Rightarrow$   $\begin{cases} \text{阳极氧化} \\ \text{电镀} \end{cases}$

**电解反应：** 指电流通过 **电解液** 或 **熔盐** 所引发的电化学反应。

**基础知识：**

**法拉第电解定律：** 电流通过电解质溶液时，**流经电极的电量** 与 **发生电极反应的物质的量** 成正比。  
(Faraday, 1833) 即电极上析出或溶解物质的总量

**法拉第常数 (F)：** 1 mol 电子的电量被定义为法拉第常数 (F)：

$$\rightarrow F = N_A \times q_e = 6.02 \times 10^{23} \text{ 个/mol} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C/个} = 96,500 \text{ C/mol}$$

例如：要从含  $M^{n+}$  离子的溶液里电化学沉积 1 mol 金属 M，需要通过 n mol 个电子： $M^{n+} + ne \rightarrow M$

所以：由含  $Ag^+$  的电解液中析出 1 mol Ag，需要 96,500 库仑的电量，即 26.8 A·hrs，

而将 1 mol 的二价  $Cu^{2+}$  离子在阴极上还原成 Cu，则需要 193,000 C 的电量 ( $n \cdot F$ )

**因此：** 法拉第定律反映电解过程中的电荷迁移总量与物质反应总量间的定量对应关系。

**电化学沉积薄膜的规律：** 沉积物质通量满足： $\frac{m}{A \cdot t} = \frac{j \cdot M \cdot \alpha}{n \cdot F}$

$j$  — 电流密度；  
 $t$  — 沉积时间；  
 $M$  — 沉积物的分子量；  
 $\alpha$  — 效率因子 (< 1)

$m$  — 沉积物质量；  
 $A$  — 薄膜面积；  
 $t$  — 沉积时间；



### 3.3.1 电镀

一、概念：在含有被镀金属离子的溶液或熔盐中通直流电，使阳离子在阴极表面放电，从而在作为阴极的基片表面还原出金属，获得金属或合金薄膜的沉积。

#### 二、沉积装置：

- 1) 整个系统由电源、电解液、阳极和阴极构成；
- 2) 电流通过时，待沉积物沉积在阴极形成薄膜；
- 3) 待沉积物在电解液中以阳离子形式存在；
- 4) 电解液主要是离子化合物的水溶液。

#### 三、镀膜原理：

阴极表面存在电场很强的双电层区 (厚约30 nm)，阳离子在该电场作用下相继发生下列过程：

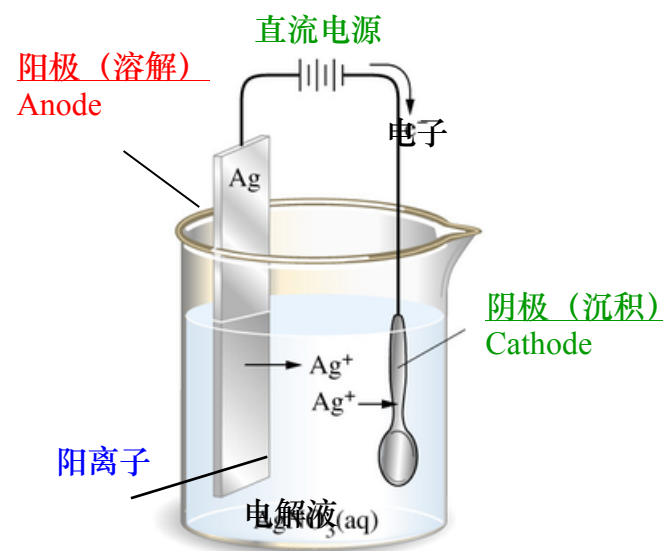
脱H → 放电 (中和) → 表面扩散 → 成核 → 结晶

最终在阴极表面形成金属或合金薄膜的沉积。

#### 四、特点：

- 1、薄膜生长速度快；
- 2、基片无形状限制；
- 3、过程难控制；
- 4、残液环境危害大；
- 5、只能在导电基板上沉积金属 (合金) 薄膜。

五、主要应用：电镀硬Cr、电镀半导体薄膜 ( $\text{MoSe}_2$ 等)。



电镀（银）装置的示意图

### 3.3.2 阳极氧化

**一、概念：**在适当的电解液中，采用Al、Mg、Si、Ta、Ti、Nb等金属或合金基片作为阳极，并赋予一定的直流电压，由于电化学反应在阳极表面形成金属氧化物薄膜的方法。

#### 二、镀膜原理：

- 1) 阳极为目标金属，阴极一般采用石墨电极；
- 2) 薄膜生长为动态平衡过程，既有金属氧化物的形成，也有阳极金属及其氧化物的溶解；

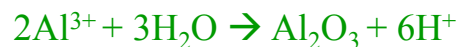
3) 总反应式为： $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$

→ 实际上由4个子反应构成：

① 阳极金属溶解： $2\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 6\text{e}^-$

地点：阳极-电解液界面（后期为孔道底部）

②  $\text{Al}^{3+}$  在强电场作用下迁移并形成氧化物：

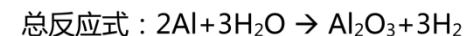
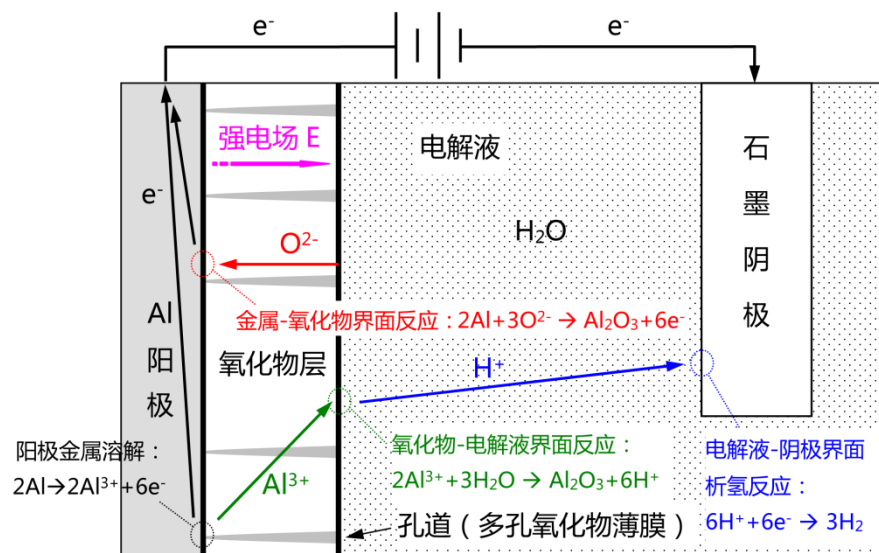


地点：氧化物-电解液界面

③ 氧化物中的 $\text{O}^{2-}$  在强电场作用下迁移至金属-氧化物界面，并使金属氧化：



④ 反应②生成的 $\text{H}^+$  在电解液中迁移至电解液-阴极界面，与电子发生析氢反应： $6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\uparrow$



阳极氧化生长薄膜的电化学原理示意图  
 （强电场是荷电粒子迁移的驱动力）

### 三、主要特点：

- 1) 电镀的逆过程，主要电极反应为氧化反应；  
电镀：阴极还原反应，不消耗阴极，沉积出金属/合金薄膜；  
阳极氧化：阳极氧化反应，消耗阳极，生长出阳极金属氧化产物薄膜。
- 2) 可沉积Al、Mg、Ta、Ti、Si、Nb等多种金属、半金属的氧化物、硫化物、磷化物薄膜。
- 3) 生长初期主要为氧化物膜的生成 + 金属的溶解；  
生长后期（氧化物膜完全覆盖表面后）氧化反应靠金属离子在电场作用下在氧化物薄膜内的迁移维持，物质扩散驱动力来自外加电场势能。
- 4) 可生长的薄膜厚度存在极限，并取决于极间电压 $V_j$ ： $D_{max} = k \cdot V_j$   
(k — 材料常数)
- 5) 工艺设备简单、易于实现，易着色获得色泽非常美观的硬化抗蚀薄膜，在轻合金表面处理领域应用极为广泛！



铝阳极氧化样品示例

### 四、主要应用：

各类铝合金、钛合金的表面钝化、美化、硬化处理！

### 3.3.3 化学镀

一、概念：在无电流通过（无外界动力）时借助还原剂在金属盐溶液中使目标金属离子还原，并沉积在基片表面上形成金属/合金薄膜的方法。

二、与电化学方法的本质区别：电 镀：反应驱动力来自外加电场赋予的能量；  
化学镀：反应驱动力来自溶液体系自身的化学势！

三、广义分类：

{	狭义化学镀： <small>还原金属有自催化作用</small>	{ 1、还原反应仅在催化剂作用下才能发生 2、沉积反应只发生于基片表面
	直接化学沉积： <small>还原金属无自催化作用</small>	{ 1、还原反应在溶液中均匀发生 2、还原金属部分形成沉积（薄膜），大部分沉淀（粉末）

注意：1) 工程上化学镀一般指第一类狭义化学镀（自催化化学镀）；  
2) 在其镀膜过程中，Ni、Co、Fe、Cu、Cr等沉积金属本身对还原反应有催化作用，可使镀覆反应得以持续进行，直至镀件脱离溶液后还原反应才自行停止。

#### 四、化学镀的实例：

1) 最简单的化学镀：

① 铝板助焊层的形成：铝板表面易氧化形成氧化膜而难以挂上焊锡（焊接性能差），怎么解决？

铝板酸洗后浸入 $\text{CuSO}_4$ 溶液，化学镀Cu形成助焊层： $\text{Al} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$





② 传统镀银制镜:  $4\text{AgNO}_3 + 9\text{HCHO}$  (甲醛)  $\rightarrow 9\text{CO}_2\uparrow + 4\text{NH}_3\uparrow + 4\text{Ag}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$

2) 最常用的化学镀——化学镀镍(镍磷镀):

① 镀膜原料: 镍盐溶液 ( $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{NiCl}_2$ ) + 次磷酸盐 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_2$ )  $\leftarrow$  强还原剂

② 沉积原理: 次磷酸盐(强还原剂)使 $\text{Ni}^{2+}$ 还原成Ni金属,同时次磷酸盐分解析出P,获得NiP合金薄膜沉积

基本反应: ① 表面催化:  $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{H}^*$  ② Ni的还原:  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}^* \rightarrow \text{Ni}\downarrow + 2\text{H}^+$

③ 析出氢气:  $2\text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\uparrow$

④ 分解析P:  $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{P}\downarrow$

! 镀层中总是含P,所以也称镍磷镀  $\uparrow$

③ 主要优、缺点:

- |                  |                    |
|------------------|--------------------|
| ① 无需电源、加热和复杂工装;  | ② 镀层均匀平整;          |
| ③ 镀层孔隙率较低;       | ④ 工件大小、膜厚无限制;      |
| ⑤ 可在盲孔等复杂表面均匀镀膜; | ⑥ 设备简单、成本低、易实现自动化; |
| ⑦ 可直接在非导体上镀膜;    | ⑧ 易于获得不同的表面光洁度;    |
| ⑨ 镀液寿命有限;        | ⑩ 镀液消耗快、废液处理成本高。   |

④ NiP镀层分类及特点:

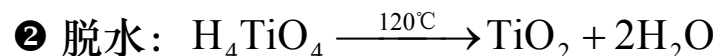
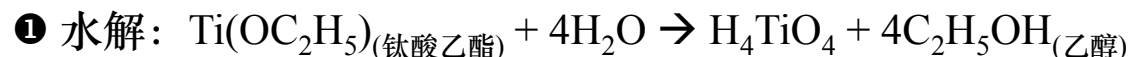
{	低P镍磷镀(P% < 5):	致密高硬(与电镀硬Cr相当)、耐碱性腐蚀、焊接性能好
	中P镍磷镀(P% = 5 ~ 9):	光亮、稳定、沉积最快、应用最广
	高P镍磷镀(P% = 9 ~ 12):	耐蚀性最佳(特别是酸性环境)、无磁性、不易污损

### 3.3.4 溶胶-凝胶技术

#### 一、概念：

将III、V、VI族金属/半金属元素的有机化合物 和无机盐 (氯化物、硝酸盐、乙酸盐) 溶于有机溶剂 (乙酸、丙酮等) 中获得溶胶镀液，采用浸渍或离心甩胶等方法涂覆于基片表面，因溶胶水解而获得胶体膜，之后再进行干燥脱水处理获得氧化物等固体薄膜的方法。膜厚取决于溶液中金属有机化合物的浓度、溶胶液的温度和黏度、基片的旋转速度、角度以及环境温度等。

#### 二、典型实例 (制备TiO<sub>2</sub>光催化功能薄膜)：



#### 三、对薄膜材料的要求：

- 1、有机极性溶质溶解度范围要宽，因此一般不用水溶液；
- 2、有少量水参与时应容易发生水解；
- 3、水解形成的薄膜应不溶解，生成的挥发物易于去除；
- 4、水解形成的氧化物应易于低温充分脱水；
- 5、薄膜与基片有良好的附着力。





### 四、优点：

- 1、薄膜组分均匀、成分易控制；
- 2、成膜平整、可制备较大面积的薄膜；
- 3、成本低、周期短、易于实现工业化生产。

**五、应用：**广泛用于制备各种功能薄膜，如： $\text{TiO}_2$ 、BTO、LNO、PZT等

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜(BTO)

$\text{LaNiO}_3$ (LNO)薄膜

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ,PZT 锆钛酸铅

### 3.4 超薄有机薄膜的LB制备技术

Langmuir-Blodgett技术（LB技术）是指把液体表面的有机单分子膜转移到固体衬底表面上的一种成膜技术。得到的有机薄膜称为LB薄膜。

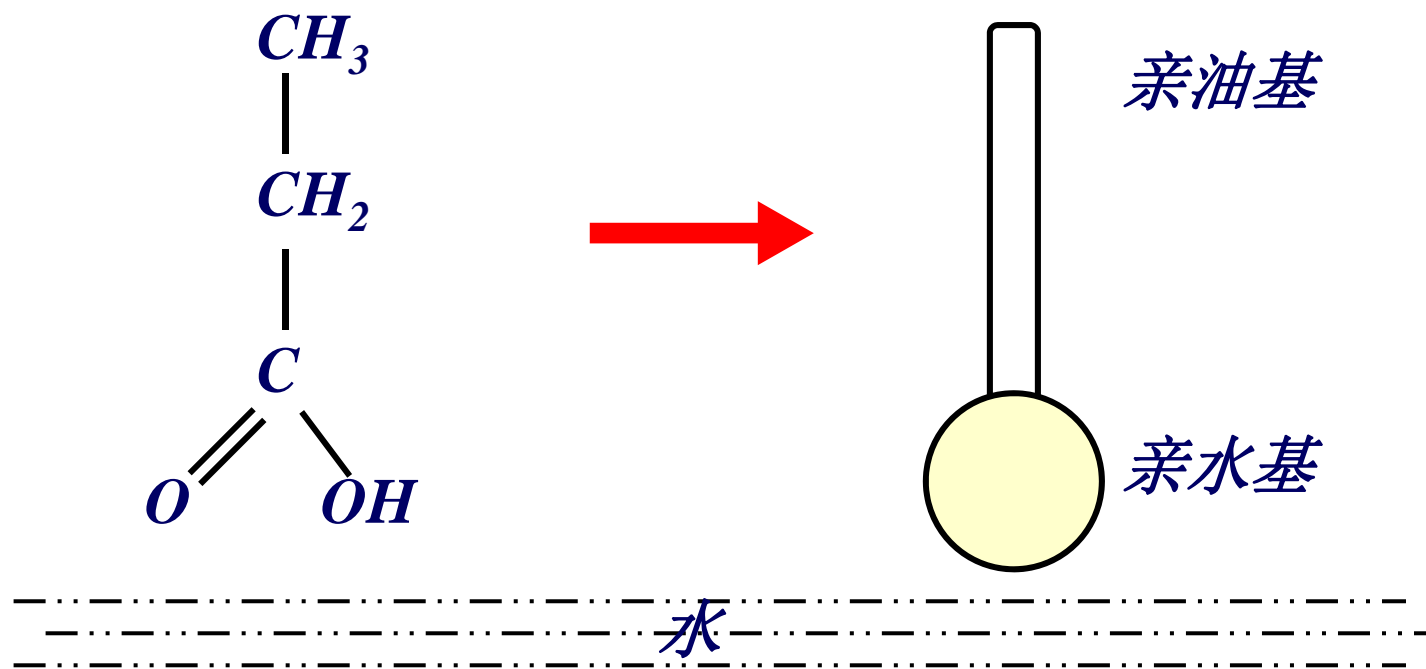
**原理：**将有机分子分散在水面上，沿水平方向对水面施加压力，使分子在水面上紧密排列，形成一层排列有序的不溶性单分子层。再利用端基与固体基片表面的吸附作用，将单分子层沉积在基片上。



其分子具有两性基:

亲水基: 羧基 ( $-\text{COOH}$ ), 醇基 ( $-\text{OH}$ ) 等;

不亲水基(疏水基):  $\text{CH}_3$ 等;



### □ 制膜技术和装置

- 水槽
- 刮膜板
- 表面压传感器
- 提膜装置

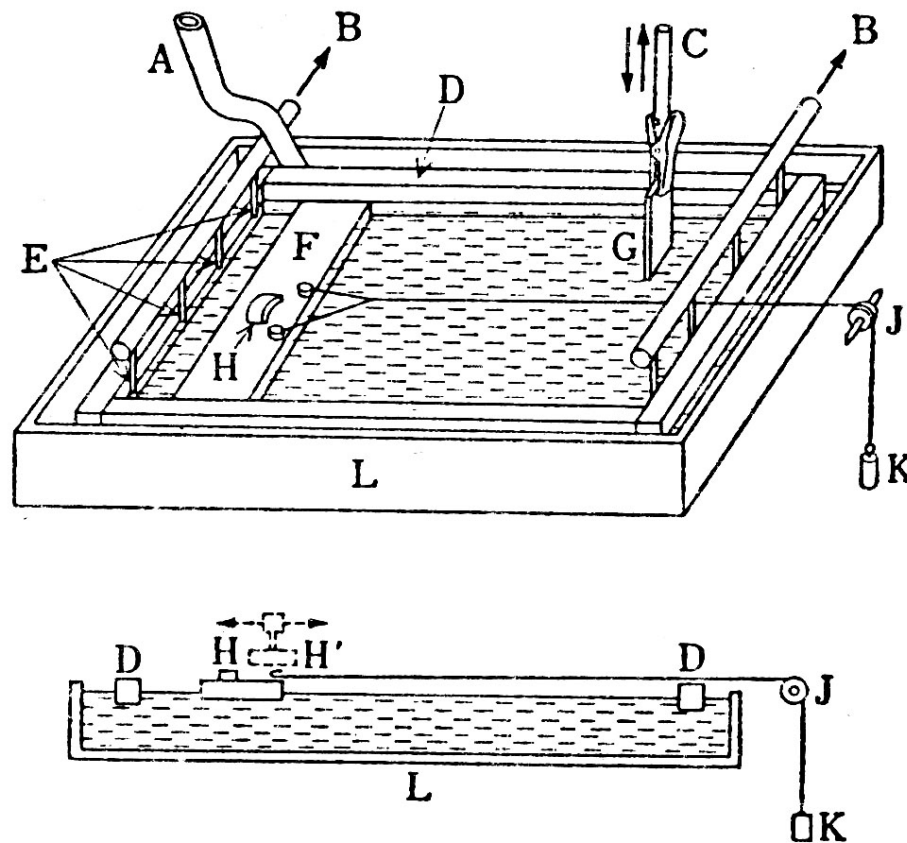


图 6-2 LB 膜制作装置模式图

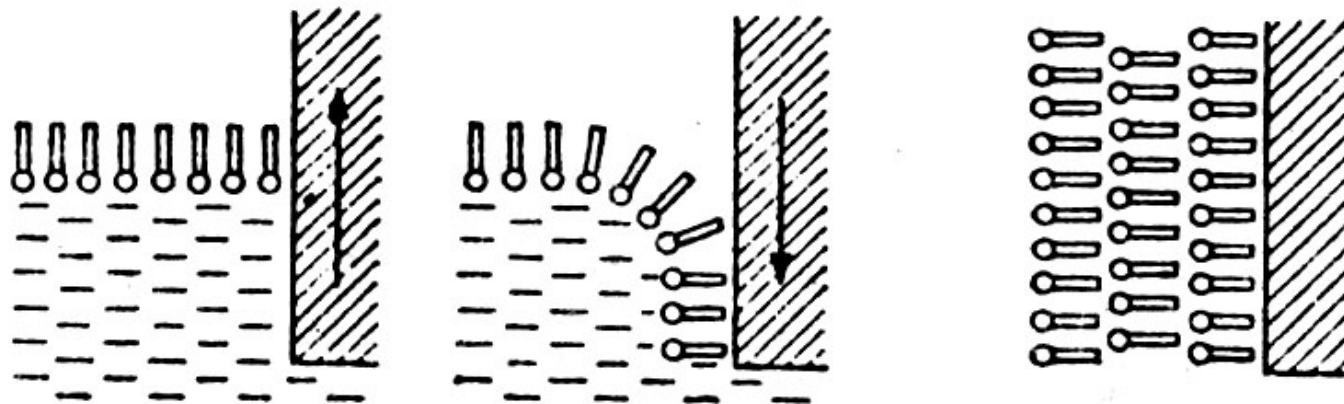
A—供水管 B—连接吸收泵 C—基片上下移动臂 D—聚丙烯框架  
 E—吸附喷管 F—聚丙烯浮子 G—基片 H—磁铁  
 H'—浮子移动用可动磁铁 J—滑轮 K—重物 L—方形水槽

P105 图3-15 操作过程示意图



### □ 单分子层的转移（沉积）

根据薄膜分子在基片上的相对取向，**LB**薄膜结构可分为**X型**、**Y型**、**Z型**三种类型。

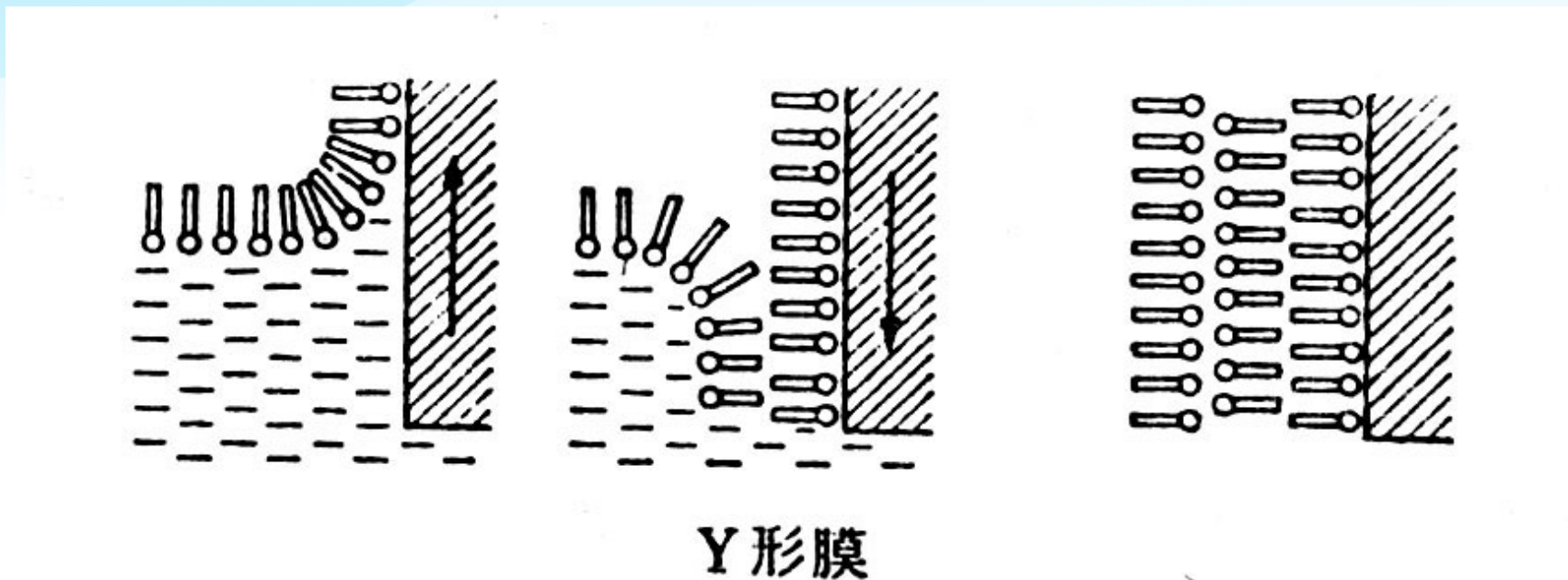


**X形膜**

只有基片进入水面时才有膜沉积，**LB**薄膜每层分子的亲油基指向基片表面。



### 3.4 超薄有机薄膜的LB制备技术

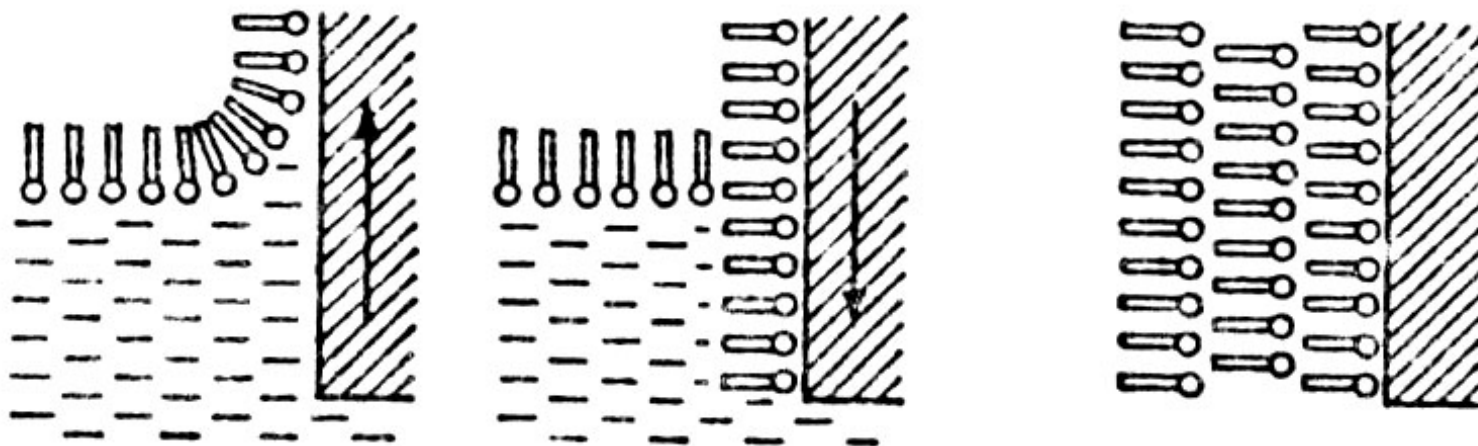


基片每次进出水面时都有分子沉积。**LB**薄膜每层分子的亲水基与亲水基相连，亲油基与亲油基相连。





### 3.4 超薄有机薄膜的LB制备技术



Z形膜

只有基片拉出水面时才有膜沉积，**LB**薄膜每层分子的亲水基指向基片表面。

### □ LB薄膜的特点

- 优点：**
- **LB**薄膜中分子有序定向排列，这是一个重要特点；
  - 很多材料都可以用**LB**技术成膜，
  - **LB**膜有单分子层组成，它的厚度取决于分子大小和分子的层数；
  - 通过严格控制条件，可以得到均匀、致密和缺陷密度很低的**LB**薄膜；
  - 设备简单，操作方便。



### 缺点：

- 成膜效率低，
- **LB**薄膜均为有机薄膜，包含了有机材料的弱点；
- **LB**薄膜厚度很薄，在薄膜表征手段方面难度较大。



### 习题和思考题

- 1、化学方法制备薄膜的主要特征是什么？基本分类如何？
- 2、**CVD**的概念及制膜的4个主要阶段。
- 3、举例说明**CVD**的六种主要化学反应类型。
- 4、分析对比激光辅助**CVD**、光化学气相沉积和 **PECVD**的异同点。
- 5、什么是化学镀？它与化学沉积镀膜的区别？
- 7、**Sol-Gel**镀膜原理？
- 8、阳极氧化镀膜和电镀的原理和特点？
- 9、什么是**LB**技术？**LB**薄膜的种类？**LB**薄膜的特点？