

复合薄膜研究的进展*

龚朝阳, 罗学涛, 张颖, 程璇, 张莹

(厦门大学材料科学与工程系, 化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 复合薄膜材料由于具有传统复合材料和薄膜材料两者的优点, 正成为复合材料的重要分支而越来越引起广泛的重视和深入的研究。它可以把各层薄膜材料的优异性能结合起来, 从而克服各自的弱点, 达到特定的应用目的。本文简要综述了近十年来复合薄膜领域的研究进展, 介绍了多层复合薄膜的制备方法和常用表征手段并总结了目前复合薄膜材料领域中存在的主要问题。

关键词: 复合薄膜; 薄膜制备; 厚度测量; 层间结合力

中图分类号: TB 43

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2006)05-0019-04

R&D of composite thin films

GONG Chao-yang, LUO Xue-tao, ZHANG Ying, CHEN G Xuan, ZHANG Ying

(Department of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Having the advantages of both conventional composite materials and thin films, the composite thin films have been more and more attractive in materials technology and widely used in many fields. The reason why composite thin films are so attractive is just that they can combine the advantages of each and every layer of a film together and get rid of the disadvantage of each one, thus serving the special purpose of application. Review briefly the R&D of composite thin films in recent ten years and describes the preparation of composite multilayer thin films and commonly used characterization procedures, and indicates mainly the existing problems of such thin films.

Key words: composite thin films; film preparation; thickness measurement; interlayer adherence

在材料科学的各分支中, 薄膜材料科学的发展一直占据着极为重要的地位^[1]。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者性能组合, 在特定的场合能起到特定的作用。复合薄膜的表面复合技术是薄膜研究的一个重要方面, 用薄膜的复合技术来改善单一膜层所存在的不足或者达到单一膜层所达不到的性能成为当前薄膜表面技术研究的热点。由于复合薄膜的各层材料的电、磁及化学性质各不相同, 这些复合薄膜就会拥有一些奇异的特性。譬如, 在玻璃片上铺上一层带负电的粘土材料, 然后再铺上一层带正电的聚合物薄膜, 这样产生的双层复合薄膜的强度就可以于珍珠母相媲美。这种材料可用来制造防弹衣、航空电子设备及人造骨^[2]。

普通的复合薄膜在包装行业及工农医等其他行业中得到广泛的应用。这类复合薄膜是用已经制备完成的各类单层薄膜, 通过粘合层将它们复合起来。

对于许多特殊要求的复合薄膜, 普通的粘结方法就无法做到。例如, 纳米层复合薄膜只有通过物理或者化学沉积的方法在已有的基体薄膜的表面沉积一层或者多层的纳米级薄膜, 形成多层固态涂层, 制成复合薄膜。与前面提到的普通复合薄膜不同, 这类复合薄膜的制备和表征技术难度要大的多。本文将简要综述近十年来复合薄膜领域的研究进展, 介绍复合薄膜的制备技术和常用的表征方法, 并总结目前复合薄膜材料研究领域中存在的主要问题。

1 复合薄膜的制备与表征

1.1 复合薄膜的分类

根据膜层和基体材料的不同, 复合薄膜主要分为: 金属/金属氧化物, 金属/绝缘体, 半导体/绝缘体, 金属/半导体, 金属/高分子, 高分子/金属化合物, 半导体/高分子等。目前广泛研究的是半导体/绝

收稿日期: 2005-11-09

作者简介: 龚朝阳(1979-), 男, 江苏省射阳市人, 硕士, 工程师。

* 基金项目: 国家 863 计划国防先进材料重大专项基金资助项目(2003AA 305040)。

缘体、半导体/半导体、金属/绝缘体、金属/金属等纳米复合薄膜材料。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 、 $\text{Si}/\text{a-Si H}$ 、 Si/SiN_x 、 Si/SiC 等纳米镶嵌复合薄膜^[3]。

1.2 复合薄膜的制备

复合薄膜的制备离不开表面技术。薄膜和涂层技术统称为表面技术,它是近代高科技发展必不可少的重要领域。表面技术的迅猛发展现已进入第二代表面技术的研究,即表面复合技术,如热喷涂与激光重熔复合,化学热处理与电镀复合,表面强化与固

体润滑的复合,多层薄膜的复合技术等。与此类技术相应发展起来的诸如离子束辅助沉积的“复合沉积”技术成为最先进的薄膜制备方法。

复合薄膜的制备技术主要包括物理气相沉积(PVD),如蒸发、溅射、离子镀、电弧镀、等离子镀、离子团束(ICB)和分子束外延(MBE)等;化学气相沉积(CVD),如气相沉积、液相沉积、电解沉积、辉光放电沉积和金属有机物化学气相沉积(MCVD)等^[5]。还有很多独特的制备方法,如离子注入、激光助沉积等^[4]。表1对目前常用的四种复合薄膜的制备方法的原理和特点进行了比较。

表1 复合薄膜的常用制备技术比较

Table 1 Comparison of preparation methods for composite thin films

方法	原理	优点	缺点	类型
真空蒸发沉积	利用物质在高温下的蒸发	简单便利,操作容易,薄膜纯度高,粒子在几~500纳米内可控	结晶形状难控制,生产率低	电阻式蒸发,电子束蒸发,电弧蒸发,激光蒸发等
溅射沉积	利用带动能的电子撞击靶面,溅射出的具有一定能量的原子沉积在基体表面	任何待镀材料,只要能做成靶,就可溅射。薄膜和基片结合好,薄膜纯度高,致密性好,膜厚可控,适合大面积制备可利用反应溅射制备化合物	基片温度会升高,靶材的利用率低,沉积过程会引入部分气体杂质	直流溅射,射频溅射,磁控溅射,反应溅射,中频与脉冲溅射,离子束溅射等
化学气相沉积	利用气态的先驱反应物,通过原子、分子间的化学反应来生成固态薄膜	薄膜组分可控,可在复杂形状的基片上制备,不需要昂贵的真空设备,薄膜晶体的结晶完整性好,一次可制备大片和多片样品	需要高温,反应气体会和基片或设备反应,设备复杂,变量多	热解反应,还原反应,氧化反应,置换反应,歧化反应等
溶胶-凝胶法	低温下液相合成溶胶,将溶胶吸附在基体上,经胶化过程成为凝胶,再经一定温度处理	工艺设备简单,薄膜的成分和结构可控,可在不同形状、材料的基底上制备大面积薄膜,用料省、成本低	凝胶时间长,凝胶易开裂,工艺复杂,应用范围窄,可制备陶瓷、玻璃薄膜	传统胶体型、无机聚合物型、络合物型

1.3 复合薄膜的表征

对制备好的复合薄膜进行必要的表征,从而获得其性能、组成和结构的信息,是复合薄膜研究的另一个难点和热点,它主要涉及薄膜厚度的测量、组分分析、结构表征和膜间结合力测试等方面。

1.3.1 厚度测量

薄膜厚度的测量方法主要有光学测量法和机械测量法两种。光学测量法不仅可以测量透明薄膜,还可以测量不透明的薄膜,不仅使用方便,而且测量精度较高,因此得到广泛的应用。机械测量法中应用最广的是表面台阶测试仪,它是通过在复合薄膜的各个层之间制备台阶,探针通过在台阶的滑动来测量薄膜的厚度。应用较多的是日本的DEKTA K系列。其他常用的测量方法大致分为以下几类^[1],详见表2。

表2 常用薄膜厚度测量方法

Table 2 Methods for measuring thickness of thin films

测量方法	测量范围	测量精度	说明
等厚干涉法	3~2000 nm	1~3 nm	需制备台阶和反射层
等色干涉法	1~2000 nm	0.2 nm	需制备台阶和反射层,需光谱仪
变角度干涉法	80nm~10 μm	0.02%	透明膜和反射衬底
等角反射干涉法	40nm~20 μm	1nm	透明膜
椭圆仪法	零点几纳米~数微米	0.1nm	透明膜,数学分析复杂
表面粗糙度仪法	>2nm	零点几纳米	需制备台阶
称重法	无限制	-	精度取决于薄膜密度的确定
石英晶体振荡器法	至数微米	<0.1nm	厚度较大时具有非线性效应

1.3.2 组分分析

薄膜材料组分的分析主要依据是入射束与薄膜材料的相互作用所导致辐射的能量和强度,通过入射到靶上的粒子束或者发生弹性散射或者引起原子

中中子的跃迁来识别薄膜组分的。薄膜表面及内部一定深度内的成分及其分布可以采用各种方法加以分析。表3为一些常用的薄膜成分分析方法^[1]。

表3 常用薄膜成分分析方法

Table 3 Compositional analysis methods for thin films

分析方法	分析元素范围	检测极限%	空间分辨率	深度分辨本领
X射线能量色散谱(EDX)	Na-U	约0.1	约1 μ m	约1 μ m
X射线波长色散谱(WDX)	B-U	约0.01	约1 μ m	约1 μ m
俄歇电子能谱(AES)	Li-U	约0.1~1	50nm	约1.5nm
X射线电子能谱(XPS)	Li-U	约0.1~1	约100 μ m	约1.5nm
卢瑟福背散射技术(RBS)	He-U	约1	1mm	约20nm
二次离子质谱(SIMS)	H-U	约10 ⁻⁴	约1nm	约1.5nm

1.3.3 结构表征

薄膜的结构包括薄膜的宏观形貌、微观形貌和显微组织。针对研究的尺度不同,可以选择不同的研究仪器,主要有:光学金相显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、场离子显微镜及X射线衍射技术等。

扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜是目前材料结构研究最直接的手段之一。这种方法可以提供清晰直观的形貌图像,分辨率高,可以采用不同的图像信息形式,还可以给出定量或半定量的表面成分分析结果。

透射电子显微镜(TEM)

透射电子显微镜的工作方式是使被加速的电子束穿过厚度很薄的样品,并在这一过程中与样品中的原子点阵发生相互作用,从而产生各种形式的有关薄膜结构和成分的信息。这种方法对样品的制备要求较高,而且对样品具有破坏性。

X射线衍射方法(XRD)

通过收集入射和衍射X射线的角度信息及强度分布的方法,可以获得晶体点阵类型、点阵常数、晶体取向、缺陷和应力等一系列有关材料结构信息。但是,由于X射线对物质的穿透能力较强,限制了这一技术在薄膜结构方面的研究。

低能电子衍射(LEED)和高能电子衍射(RHEED)

低能电子衍射技术采用波长较长的电子束,对应的电子束入射角和衍射角均比较大。由于这时的电子能量较低,因而电子束对样品的表面穿透深度较小。高能电子衍射技术是采用波长远小于晶体点阵原子面间距的电子束,对应的电子入射角和衍射角均较小,因而穿透深度也只限于薄膜的表面。

扫描探针显微镜(SPM)

扫描探针显微镜是利用尺寸较小的显微探针,在极为接近样品表面的情况下,通过探测物质表面

某种物理效应随探测距离的变化,获得原子尺度的表面结构和其他方面的信息。

1.3.4 薄膜层间结合力

复合薄膜的层间结合力是薄膜质量的一个重要指标。目前还没有可以用于各种薄膜的统一的附着力测试方法。在各种方法之中,较有代表性的测试方法有两大类:刮剥法和拉伸法。

刮剥法是将硬度较高的划针垂直置于薄膜表面,施加载荷对薄膜进行划伤实验的方法来评定薄膜的附着力。拉伸法是利用粘结或焊接的方法将薄膜结合于拉伸棒的端面,测量将薄膜拉下所需要的载荷的大小,从而了解薄膜的结合情况。

划痕法是当前应用最多的使膜层发生局部变形的结合力测量方法。它是将一具有很小曲率半径、圆锥形端头的硬质材料针,立在膜层表面,施加一定的法向力,并使针沿着膜层表面进行刻划,通过划伤膜层来测量膜层对基体的结合力。此外还有胶带剥离法、摩擦法、超声波法等。

2 复合薄膜的研究进展

目前研究较多的是复合功能薄膜和复合结构薄膜。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。

侯亚奇等人^[5]在单晶硅片的表面制备Ag/TiO₂双层复合薄膜。通过Ag膜来有效提高TiO₂薄膜的光催化能力,他们发现当Ag膜厚度为15nm时,Ag/TiO₂复合薄膜与TiO₂薄膜相比,其光催化效率可提高2倍。胡明等人^[6]采用MIP多弧离子镀膜设备在9Cr18钢上制备出高硬度和高韧性的Cr₂N₂复合薄膜,从而使9Cr18钢的表面硬度提高,韧性和抗磨性能增强。闫允杰等人^[7]在纯单晶Si片上用LP-CVD法制备出一层100nm的SiO₂膜,然后再用CVD法沉积一层130nm的Si₃N₄薄膜,制成新型传感器材料。最近,本课题组通过在氟塑料表面的制备氧化物/金属双层复合薄膜来提高氟塑料的抗氧化剂渗漏能力,在氟塑料表面直接沉积几百纳米的氧化物作为过渡层,可以提高复合薄膜间的结合力;接着再沉积几个微米的金属层作为阻隔层,防止氧化物的渗漏。

除了以上讲到的双层复合薄膜之外,三层、四层等多层复合薄膜的研究也在不断的深入。例如在硅片的表面通过磁控溅射的方法沉积M₁M₂S₁/M₂G₁N₁/M₁M₂S₁(M₁指的是镧系稀有金属,M指的是Ni和其他的一些替代金属钴、铝、锰)三层复合薄膜,其中M₁M₂S₁层的厚度为400nm,中间镁镍合金层为2 μ m

左右,这样就可以提高中间层镁镍合金的氢化能力^[8]。还有采用真空热蒸发技术在ITO膜玻璃和载玻片上制备有光电性能的CuPc/ZnS多层复合薄膜^[9]。采用CuPc层和ZnS层交替生长的方法,最多制成达16层,每层厚度为0.1 μm的多层复合薄膜,其中6层复合膜的光电性能最佳。

此外,新型高效的制备技术不断的出现,以TiO₂-SiO₂复合薄膜的制备为例,就经历了由溶胶凝胶法^[10]到液相沉积法^[11],再到射频磁控共溅射法^[12]的发展。到目前为止,磁控溅射技术是制备复合薄膜的重要手段,利用该技术可制备Ti/W, Au/TiO₂/SiO₂和CN_x/TN等各种用途的复合薄膜^{[13]—[15]}。本课题组利用磁控溅射技术初步制备出抗氧化剂渗漏能力较强的氟塑料/氧化物/金属多层复合薄膜。利用双重离子束沉积的技术可以制备纳米TN/Cu复合薄膜^[16]。等离子体浸没离子注入技术是先在真空室中产生所需的等离子体,然后在工件上相对于真空室壁施加负偏压,这样电子流向真空室壁,而离子被吸向工件,从而形成离子注入过程。它的优点是效率很高,可以处理一些异型零件,而且能实现样品的批量生产^[17]。

在膜厚的测量方面,目前常规的检测方法只能测量复合薄膜最上层表面一层薄膜的厚度,无法同时检测多层薄膜各层的厚度。虽然通过扫描电子显微镜观察薄膜的端面形貌,可以直接获得膜厚信息,但是这种方法需要操作者能够准确的找到膜层之间的界面,同时对样品的准备要求较高。研究发现,通过实验测量实验X荧光强度,并结合理论计算,转换成厚度和组分含量关系来定量计算多层薄膜的厚度(简称XRF基本参数法),可以计算1~5层薄膜的厚度^[18]。或采用阳极氧化法可以测量多层薄膜的厚度^[19]。

3 结束语

综上所述,复合薄膜由于具有传统复合材料和现代纳米薄膜材料两者的优越性,正成为当前功能材料研究的一个热点。目前,复合薄膜的制备还处在研究摸索阶段,只有很少一部分的薄膜可以进行量化生产,投入到实际应用中。如何精确控制纳米复合相粒子的大小、结构和分布是获得优质复合薄膜的关键;如何提高薄膜和基体以及各层薄膜间的结合力与薄膜的致密性,也是很多复合薄膜制备中急需解决的问题。而这些都是需要制备工艺的确定和制备方法的改进。这也是复合薄膜制备的一个最大的难题;如何对复合薄膜进行有效的结构和组分表征,是获得薄膜性能的一个重要方面,将直接影响制备工艺的优化和薄膜的商业化。今后复合薄膜的研究方

向应该是继续探索具有特殊性能、满足特殊需要的新型复合薄膜;确立特异性能复合薄膜的工艺条件,实现量化生产,满足现实需要。

参考文献:

- [1] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- [2] 张孟军. 神奇的多层薄膜材料[J]. 发明与创新, 2003 (11): 21.
- [3] 韩高荣, 汪建勋, 杜丕一, 等. 纳米复合薄膜的制备及其应用研究[J]. 材料科学与工程, 1999(4): 1-6
- [4] 薛增泉, 吴全德, 李 洁. 薄膜物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1991.
- [5] 侯亚奇, 庄大明, 张 弓, 等. 磁控溅射制备Ag/TiO₂复合薄膜的光催化降解性能[J]. 清华大学学报, 2004, 44 (5): 589-592
- [6] 胡 明, 孙嘉奕, 翁立军, 等. Cr-NiN复合薄膜的制备及其摩擦磨损性能初探[J]. 摩擦学学报, 2005, 3 (2), 第25卷: 131-134
- [7] 闫允杰, 唐国翌, 郑自攀. 多层复合薄膜中成分变化的能谱研究[J]. 电子显微学报, 1998, 17(5): 573-574
- [8] Hui Wang, Liu Zhang, Ou yang, Mei qin, Zengetc. Microstructure and hydrogen sorption properties of Mg-Ni/MmM₅ multi-layer film by magnetron sputtering [J]. Hydrogen Energy, 2004, 29: 1389-1392
- [9] 何智兵, 张溪文, 沈 鸽, CuPc/ZnS多层复合薄膜的制备及光电性能的研究[J]. 真空科学与技术, 2002, 22 (1): 15-19
- [10] 翟继卫, 张良莹, 姚 熹, 等. 溶胶-凝胶制备TiO₂/SiO₂复合薄膜的FT-IR表征[J]. 功能材料, 1997, 28(5): 490-491.
- [11] 张长远, 张金龙, 等. 液相沉积法制备光催化TiO₂/SiO₂复合薄膜及其表征[J]. 感光科学与光化学, 2004, 3(2): 108-113
- [12] 沈 杰, 沃松涛, 蔡臻炜, 等. 射频磁控共溅射制备超亲水TiO₂/SiO₂复合薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2004, 11-12(6): 415-419
- [13] Malhotra A. K., Yalisove S.M., Bilello J.C. Growth and characterization of Ti/W multiscalar multilayer composite film s[J]. Thin Solid Films, 1996, 286: 196-202
- [14] Yu S.W., Liao H.B., Wen W.J. Au/TiO₂/SiO₂ sandwich multilayer composite film s with large nonlinear optical susceptibility [J]. Optical Materials, 2005, 27: 1433-1437.
- [15] Liu C.S., Wu D.W., Fu D.J. Multilayer CN_x/TN composite film s prepared by multi-arc-assisted DC reactive magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 128-129: 144-149
- [16] Abadias G., Tse Y.Y., Michel A., Nano scaled composite TN/Cu multilayer thin film s deposited by dual ion beam sputtering: growth and structural characterization [J]. Thin Solid Films, 2003, 433, 166-173
- [17] 田修波, 杨士勤. 等离子体浸没离子注入技术[J]. 机械工人(热加工), 2004(9)24-27
- [18] 睦松山, 魏军. 用XRF基本参数法定量计算多层薄膜的厚度[J]. 电子科技大学学报, 1995, 24(1): 67-72
- [19] 刘必容, 章丽霞. 阳极氧化实验法测多层薄膜的厚度[J]. 大学物理实验, 1997, 10(1): 7-8