

薄膜技术及应用

孙承松 主编



NEUPRESS

东北大学出版社

前 言

薄膜技术在微电子技术中的应用已是人所共知，可以说没有薄膜技术就没有 LSI 及 VLSI 的发展。除微电子技术外，薄膜技术在磁性膜、磁记录介质膜、绝缘膜、耐磨抗腐蚀膜、装饰膜、压电膜、光学膜、光导膜、超导膜中都有广泛的应用。近年来，我国薄膜技术的发展非常迅速，而且它具有越来越广阔的应用前景。编写本书的目的就是试图用比较通俗的语言，全面系统地介绍薄膜的基本概念，薄膜的形成理论、薄膜特性以及薄膜制备原理、工艺、检测与应用，以满足薄膜技术发展及应用的需要。

本书是作者在多年为微电子技术专业讲授“薄膜技术及应用”课程的讲稿基础上整理而成的。整理过程中参阅了李云奇先生的“真空镀膜技术与设备”，田民波、刘德令先生的“薄膜科学与技术手册”，并采用了其中的某些数据和图表，在此深表感谢。书中在介绍薄膜生长理论的基础上，主要介绍了物理气相淀积中的真空蒸镀、溅射镀膜以及化学气相淀积，同时对薄膜图形加工及应用也做了介绍。希望本书对从事薄膜技术工作的人员有一定的参考价值。

本书由孙承松主编，并编写了第一、二、三、四、六章，姜翌编写第五、八章，郝永德编写第七章，周立军编写了附录部分。全书由李云鹏教授做了全面审阅，特此致谢。

本书内容涉及到固体物理、薄膜物理、半导体工艺、真空技术、薄膜生长等多学科知识。由于作者水平有限，难免有欠妥和错误之处，恳切希望本书的读者批评指正。

编者

1998.3

目 录

第一章 薄膜技术基础.....	(1)
§1 薄膜及其特征	(1)
§2 薄膜的形成	(2)
§3 薄膜的力学性质	(9)
§4 薄膜的电导.....	(18)
§5 金属薄膜中的电迁移.....	(25)
§6 介质薄膜.....	(27)
第二章 真空蒸发镀膜	(31)
§1 真空的获得与测量.....	(31)
§2 真空蒸发镀膜原理.....	(36)
§3 蒸发源.....	(42)
§4 蒸发源的发射特性和膜厚分布.....	(51)
§5 一般蒸镀技术.....	(56)
§6 特殊蒸镀技术.....	(57)
§7 真空蒸发镀膜机.....	(64)
第三章 真空溅射镀膜	(68)
§1 溅射镀膜的特点.....	(68)
§2 溅射理论.....	(68)
§3 溅射产额及选择溅射.....	(71)
§4 溅射原子能量和角度的统计分布.....	(79)
§5 反应溅射.....	(80)
§6 薄膜形成过程中的几个问题.....	(82)
§7 溅射镀膜方式.....	(84)
第四章 其他物理气相沉积方法	(94)
§1 真空离子镀膜技术.....	(94)
§2 离子束沉积技术	(106)
§3 分子束外延生长	(109)
第五章 化学气相沉积技术.....	(116)
§1 化学气相沉积技术原理、反应方式和特点	(116)

§ 2 化学气相淀积所使用材料	(120)
§ 3 化学气相淀积装置	(122)
§ 4 常压化学气相淀积 (APCVD)	(125)
§ 5 低压化学气相淀积 (LPCVD)	(136)
§ 6 等离子增强化学气相淀积 (PECVD)	(142)
§ 7 有机金属化学气相淀积 (MOCVD)	(146)
§ 8 光化学气相淀积 (光 CVD)	(148)
第六章 薄膜图形形成技术	(151)
§ 1 光刻掩模版的制做	(151)
§ 2 光刻法	(152)
§ 3 干法刻蚀	(154)
§ 4 掩蔽法	(160)
§ 5 剥离法 (反向刻蚀法)	(162)
第七章 薄膜技术应用	(164)
§ 1 薄膜技术在温度敏感元件中的应用	(164)
§ 2 薄膜技术在磁敏元件中的应用	(169)
§ 3 薄膜技术在湿敏元件中的应用	(173)
§ 4 薄膜技术在气敏元件中的应用	(174)
§ 5 薄膜技术在力敏元件中的应用	(176)
§ 6 薄膜技术在半导体器件中的应用	(177)
§ 7 薄膜技术在电子元件中的应用	(179)
§ 8 薄膜技术在机械工业中的应用	(182)
§ 9 塑料基片上薄膜技术的应用	(186)
§ 10 薄膜技术在光电器件中的应用	(188)
§ 11 信息、计算机工业中的薄膜技术	(190)
第八章 薄膜检测	(193)
§ 1 薄膜厚度的检测	(193)
§ 2 薄膜的形貌和结构检测	(201)
附录: 基 片	(212)

第一章 薄膜技术基础

薄膜技术与薄膜材料属于边缘学科,它的发展几乎涉及到所有的前沿学科,而它的应用又渗透到各个领域。它所涉及到的理论基础,除真空技术与材料科学外,还有气体放电,等离子体物理,离子溅射,表面科学,薄膜生长理论,半导体物理,固体物理、化学热力学等范围十分广泛的领域。

在介绍薄膜制备技术以前,这一章先简单介绍薄膜技术中经常用到的一些基础理论知识,如:薄膜的形成与结构,薄膜的力学性质,薄膜电导及介质膜的有关性质。

§1 薄膜及其特征

一、薄膜的含义

为了更好地理解“薄膜”一词,可考虑下面几个问题。首先,薄膜是两个几何学平行平面间所夹的物质,但又必须承认薄膜又是现实中存在的物体。如两层玻璃之间的水膜。

其次,究竟多薄的膜才算做薄膜,这在不同场所其所指有所不同,但一般说来,可以把膜层无基片而能独立成形的厚度做为薄膜厚度的一个大致标准,大约 $1\mu\text{m}$ 为宜。

最后,关于薄膜材料。对构成薄膜的材料本来没有什么限制,像两玻璃板之间的水膜或肥皂泡都是薄膜,但由于它们无实用价值,故现在一提到薄膜大多指固体薄膜,这里也只讨论有关固体薄膜的一些问题。

二、尺寸效应

在研究物质的性质时发现,物体的大小会对物性产生影响,这种效应称为尺寸效应。例如某种材料其粉末或微粒子的物性与其块状有明显的差别。对于薄膜来说,在厚度这一特定方向上尺寸很小,只是微观上可测的量,而且表面,界面的存在,使物质的连续性发生中断,由此对物性产生各种各样的影响,其主要表现在以下几个方面:

1. 表面能的影响使熔点降低。由于在薄膜中物质的尺寸很小,可以想象薄膜是由一些小颗粒组成,这些小颗粒可以看成一个个的小球,由于表面能的影响使其熔点降低(一些明显的事实已经证明了这一点,如同一材料薄膜的熔点明显的低于块材)。像铝,常压下块状铝的熔点为 660°C ,而铝的薄膜其熔点只有 450°C 且越薄其熔点越低。再如研制气敏和湿敏元件时用的 SnO_2 ,其块状的熔点为 1630°C ,机械方法研磨的粉体要 1300°C 烧结才能成瓷,而由化学共沉法制备的微粒粉体只要 700°C 烧结即可成瓷。

2. 干涉效应引起光的选择性透射和反射。置于空气中的薄膜对光的干涉效应,可根据斯奈尔折射定律和菲涅耳公式计算,对于单层透明膜和透明基片组成的系统可导出能量反射率为

$$R = \frac{(n^2 - n_s)^2}{(n^2 + n_s)^2} \quad (1-1)$$

式中: n 为单层膜折射率; n_s 为基片折射率。

从物理模型上可考虑薄膜很薄时, 当光照射到膜上光波可以与组成膜的粒子发生干涉现象。

3. 表面上由于电子的非弹性散射使膜电导率发生变化。电子在输运过程中由于其路径并不是完全平行于表面, 而是与表面有一定的角度, 尤其是当膜较薄时, 电子的运动路径与膜表面间夹角较大时。电子的运动路程还没有达到其平均自由程即产生表面散射。其结果导致平均自由程的长度缩短, 使其电导率减小, 其表达式可写为:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = 1 - \frac{3k(1-p)}{2} \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{s^3} - \frac{k^2}{s^5} \right) \frac{1 - \sigma'}{1 - pe^{-s}} ds \quad (1-2)$$

式中: $k = d/L_{\infty}$; d 为膜厚; L_{∞} 为膜厚无穷大时的电子的平均自由程; σ_{∞} 相当于膜无限厚时的电导率; p 为电子与表面发生弹性碰撞的几率 ($0 \leq p \leq 1$); s 为按 λ_{∞} 归一化的相对膜厚度。

4. 平面磁各向异性的产生。铁磁性薄膜内部的磁化方向一般都位于膜面之内, 而且在膜面内部有一个确定的磁化方向, 这种性质称为平面磁化各向异性。这种平面磁化各向异性产生的原因是由于退磁场引起的静磁能。

5. 表面能级的产生。在固体表面原子周期性排列的连续性发生中断, 在这种情况下电子波函数的周期性当然也要受到影响。表面态的数目和表面原子数目具有同一数量级, 像薄膜这种表面影响大的固体, 表面能级数量会影响膜内的电子输运状况。

6. 由于量子尺寸效应引起输运现象的变化, 传导电子的德布罗意波长在普通金属中是几个 Å, 在 Bi 中为几百个 Å, 在这些物质的薄膜中, 由于电子波的干涉与膜面垂直运动相关的能量将取分立值, 此时会对电子输运现象产生影响, 和德布罗意波的干涉相关连的效应一般称为量子尺寸效应 (quantum size effect)。

§ 2 薄膜的形成

目前制备薄膜的方法很多, 除真空蒸发、溅射、化学反应、电沉积等方法外, 还可以用机械方法制造薄膜 (如金箔、铝箔), 这里主要介绍汽相凝结形成的薄膜。薄膜的形成过程可分为以下几个过程: 成核 → 核生长 → 核结合 (小岛) → 小岛合并 (沟道) → 进一步合并出现空洞 → 连续膜。下面做一讨论。

一、核的形成

由蒸发或溅射源飞出的蒸汽原子, 当到达基片进入基片原子的引力场时, 立即被基片原子吸引, 这时两者的相互作用是由原子的电偶极矩之间的范德瓦尔斯力, 也可能有其他键力。

1. 凝结过程。大量的蒸汽原子入射到基片表面有两种可能: 一是反射, 二是吸附。所谓反射就是: 入射原子到达基片表面后在基片的法线方向上仍然保留有相当大的动能, 它在基片表面仅做暂短的停留, 然后从基片表面二次蒸发。所谓吸附是指: 入射的原子, 如果入射的动能不是很大, 到达基片表面后在短暂的时间内即失去法线方向的分速度, 然后吸附在基片的表面。这种吸附原子还保留有平行于基片表面的动能以及由于表面的热激活, 吸附原子将沿基片表面移动, 并且与其他吸附原子相互作用形成稳定的原子团或者转化成化学吸附, 同时释放出凝结热。如果不能形成稳定的原子团或不被化学吸附, 则将重新蒸发即被解吸。为了表征

吸附原子数与入射原子数的比例引入凝结系数。它是指被吸附的原子数与入射到基片的原子总数之比。它表示一个入射原子被基片表面吸附的几率,它小于等于 1。影响凝结系数的因素有:

(1)与入射原子的动能有关。通过研究入射原子和基片原子之间的能量交换问题可以得出,当入射原子的动能小于解吸能的 25 倍时,凝结系数接近于 1。例如金属原子入射到金属表面其解吸能为 $1-4\text{eV}$,因此入射原子的等效温度高达 10^6K 时仍能产生物理吸附。

(2)如果入射原子的质量比基片原子质量小得多,或入射原子的动能很高,则凝结系数远小于 1。

(3)与膜厚和基片温度有关。该关系可用膜的岛状结构来解释,岛愈大,岛向表面扩散的距离越小,吸附原子被捕获的几率也愈高。例 Au 淀积到 Ag 基片上,开始凝结系数较小(接近 0.5),但当膜厚接近 $250\text{\AA}$ 时,则凝结系数接近 1。随着基片温度的升高,凝结物同基片的结合能减小,凝结系数亦减小,当基片温度高于某一值时,入射原子到达基片表面后全部反射,凝结系数 $\rightarrow 0$,该温度称为临界温度。

(4)基片表面被剩余气体分子污染的程度不同,凝结系数也不同。它既可使凝结系数变小,也可使凝结系数变大,这要看污染作用使结合能增加还是减小。另外膜材与基片的晶格匹配问题也影响着凝结系数。

2. 成核理论。吸附原子在基片表面上迁移而相互作用可产生两种结果,其一是形成稳定的原子团而继续长大,二是可能解吸。对于原子团生长有两种理论解释,即热力学理论和原子理论,这里仅做简单介绍。

热力学理论,这个理论考虑的是由吸附原子形成原子团时总自由能的变化。原子团生长的开始阶段,随着总自由能的增加原子团尺寸增加。该过程一直持续到原子团达到临界尺寸为止,以后原子团尺寸则随原子团总自由能的降低而增加。如图 1-1 所示。该原子团为球形,半径为 r ,原子团形成的总自由能的改变可写为:

$$\Delta F = 4\pi r^2 \sigma_{12} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_V \quad (1-3)$$

式中: σ_{12} 为汽相和淀积物分界面的比表面自由能, ΔF_V 为汽相和凝结物的单位体积的自由能之差,如果原子团变化时形状不变,则 ΔF_V 和 σ_{12} 将为常数。对 ΔF 求极值可得到相应于图中 r^* 的极值 r^* 。

$$r^* = -\frac{2\sigma_{12}}{\Delta F_V} \quad (1-4)$$

可见当原子半径大于或等于 r^* 时原子团处于稳定状态,且能自动长大,故 r^* 称为原子团的临界半径, $r = r^*$ 的原子团称为临界核。 $r < r^*$ 的原子团称为次临界核或称丕芽。 $r > r^*$ 称为过临界核或凝结中心。

原子理论(或统计理论)。这种理论是把原子团当做宏观分子,以此分析原子团的键合和计算原子团的势能。该理论认为:在基片温度很低或者过饱和度很高时,临界核可能是单个原子在同其他原子相遇时所形成的原子对,此原子对就是稳定的原子团,并能自动长大。这时,稳定的原子团中

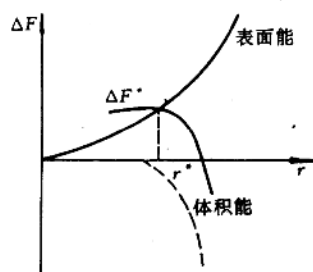


图 1-1 形成原子团的总自由能
(表面能与体积能之和)与原子团尺寸的关系

的原子间只有一个键。当基片温度升高时,原子对将不再是稳定的原子团,紧接着的稳定原子团是由三原子组成,其中的原子至少应有二个键,原子组成三角形。具有二个键的四原子团的原子组成正方形。

两个理论的区别在于:热力学理论认为原子团尺寸变化时,表面能是连续变化的,而原子理论认为原子团尺寸变化时,吸附原子团的能量变化是跳跃式的。当然在原子团较小时,原子理论的不连续更接近于实际。但总体来看,两个理论的很多结果是互相吻合的。

3. 成核的一些实验结果。成核理论告诉我们,临界核的尺寸是原子尺寸的量级,用电子显微镜观察到金膜的最小颗粒的直径约 $5\text{\AA}$ (约包含 20 个原子),显然这种颗粒属于核的生长阶段——称小岛。对于物质淀积在基片上的大多数情况,在开始阶段膜都是以三维生长的小岛发展,只在下述情况之一才是二维单层生长。如:成核势垒不高,而吸附原子的迁移率大,则可能形成大的薄层状小岛,这些小岛为被延伸的单层;若忽略表面扩散,碰撞到表面的原子则立即参予成膜,此时按单层生长;当基片被核完全浸润,则膜按单层生长。

几种熔点比较低的金属在室温下淀积到离子的、无定形的以及单晶的电介质基片上时,发现无缺陷的基片上岛的分布通常是均匀的,岛的密度开始很小,随之增大到饱和,因岛的合并密度下降,基体温度愈高愈光滑,则密度下降愈快。

当基片被高能电子辐射时,从成核到生长都受影响。在岛上有正的或负的电荷时,岛的表面积将增加,表面扩散也加快。

基片表面有缺陷、台阶及单原子阶梯的地方,由于这些地方成核势垒降低和结合能的增加将优先成核,成核密度也较平面部分大。

二、膜的生长

前面讨论了成核的有关问题,并提出核聚集成小岛(生成小岛),这里讨论岛长大并最后形成连续膜。

膜的生长阶段。膜的生长可分为四个阶段,即:小岛阶段→聚结阶段→沟道阶段→连续膜阶段,如图 1-2 所示。

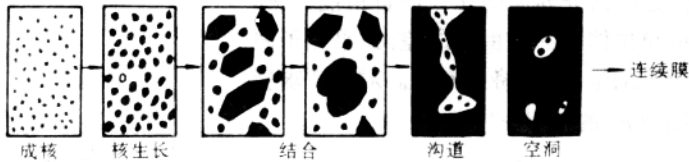


图 1-2 薄膜生长过程图解

小岛阶段:蒸汽原子入射到基片表面后,首先形成无规则分布的三维核,核的密度很快增加,以致在很薄的膜层中核的密度就迅速达到饱和。此后这种核生长成小岛,岛的形状和表面能的大小和膜的淀积条件有关。对于非常清洁的表面,各小岛是均匀分布的,形状也类似。核的生长是三维的,其生长速率在平行于基片表面方向大于垂直方向。这个阶段的生长受扩散过程的限制,吸附原子和次临界原子团沿基片表面迁移,直至被稳定的岛所束缚为止。

聚结阶段:随着岛的长大,岛间距离减小,岛开始合并成更大的岛,岛的密度单调下降,下降的速度与淀积条件有关。这一阶段包括有由于物质的扩散引起的质量迁移。小岛的合并非常快,若岛的直径为 $10\text{\AA}$ (约包括 10^3 个原子),经过 1 秒后接触面积约为 10^{-14}cm^2 ,其原子质量迁移可达 $10^{18}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。随着小岛的长大,小岛的形状由圆球形变成多面体,这是因为在聚

结过程中表面能减小,表面能较小的晶面将暴露在外面。在聚结阶段,基片上出现较大尺寸的小岛,同时也留出较多的“空白”地区,这些地区将发生二次、三次成核,它们也将长大成小岛。由于聚集阶段伴随着再结晶、晶粒生长、晶粒趋向、缺陷的合并与移动等。这些对膜的结构和性质都有很大影响,所以这个阶段是一个十分重要的阶段。

沟道阶段:当小岛的分布达到一个临界状态时,小岛将互相连接成小岛结合体。随着淀积的进行,这些小岛的结合体的形状加长,加长的结合体再互相结合时,则构成一种连续的网状结构。随着淀积的再进行,在基片的空白地区将出现“二次”“三次”成核。这些晶核继续长大,以致和周围的大岛合并。这些空白地区越来越少,最后只剩下少数狭长的地区,这就是所谓的沟道,再继续成核长大,沟道变成空洞。

连续膜阶段:随着膜的继续淀积,“空白”地区被缓慢地填满,最后形成连续膜。如果由于聚集使基片足够大的地区暴露,则将产生二次成核。且新的核生长快,而合并得很慢,特别是当二次核被连续膜完全包围的时候更明显。

三、淀积参数对膜生长的影响

膜的生长因制备工艺不同而不同,就蒸发与溅射而言,一般说来,从最初所形成的孤立的晶核结构来看,溅射法晶核形状小,数目多、密度大,蒸发法则晶核形状大,数目少,密度小。淀积参数通过凝结系数,成核密度和吸附原子的迁移率等因素影响膜的结晶过程。吸附原子的迁移率越高,成核密度越小,膜的聚结也越快。当平均厚度较大时,膜将变成连续膜,且组成的晶粒也较大,包含的结构缺陷也较少。吸附原子的表面迁移速度对膜的成核和生长影响很大,如果这种迁移在方向上是各向同性的,吸附原子和次临界核将沿表面无规则地运动,直至它们从表面上再蒸发或被基片化学吸附为止。在平衡条件下,在基片上所形成的孤立小岛之间的距离和无规则运动时的平均扩散距离相当。若淀积的温度越高,汽相原子的动能越大;倾斜入射的角度越大,则原子沿基片表面的迁移速度越大,这就导致岛的生长阶段有较强的聚结作用。吸附在基片上的杂质对成核密度有影响。如:玻璃上吸附 Bi_2O_3 使金膜密度显著提高, $20\text{\AA}$ 就可组成导电连续膜,而纯净玻璃 $60\text{\AA}$ 才能连续导电。

倾斜入射对膜生长的影响。所谓倾斜入射,是指蒸汽原子的入射方向偏离基片淀积面的法线方向。入射方向与基片淀积面法线方向之间的夹角即为入射角。利用倾斜入射淀积可增加聚结作用,因为倾斜入射会增加吸附原子沿基片表面的迁移速度,从而提高迁移率。对金膜的实验发现,入射角小于 80° 时,基片上岛的分布和生长过程在开始阶段都是各向异性的。随着倾斜淀积时岛的增大,岛之间的互连遮蔽变得显著起来,随即产生向入射方向倾斜的柱状结构。当入射角超过某个确定值时,膜的表面积变大,临界厚度增加。如图 1-3 所示。

静电效应的影响。实验发现,在淀积过程中若受到一个与基片淀积面平行的外加直流电场的作用,则将使膜的临界厚度减小,在比较高的淀积温度时,这个效应特别明显。如图 1-4 所示。一般情况下,加有外场淀积的连续膜的电阻率比不加外场时低。随外加电压的增加,膜电阻率减小,以致于可接近块状材料的数值。此外温度越高这

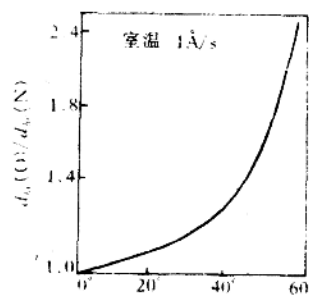


图 1-3 玻璃片上银膜临界厚度与入射角的关系
 $d_k(O)$ 倾斜 $d_k(N)$ 垂直

种降低越明显,这是由于聚结时产生的结构缺陷浓度的相对减少。如果在不连续膜中,小岛带有不同电荷(由于辐射或不同基片的接触电位差的影响),则小岛之间将产生强的无序电场,这种电场对膜结构的影响与外加电场的影响相同。

四、关于薄膜结构的一些问题

1. 晶粒尺寸。金属的熔点对晶粒尺寸有影响,熔点大于 1900°C 的金属在 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 下蒸发在玻璃基片上的薄膜为致密的无定向小晶粒层,晶粒尺寸小于 $15\text{\AA}$ 。当膜厚度变化时,薄膜结构变化不大。铱、铌、铈、钽、钨等属于此类,锗、硅亦属于此类,但其熔点低于 1900°C 。熔点在 $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 的金属,当膜很薄时是无定向的小晶粒组成。随着膜厚度的增加,晶粒尺寸增加,但无择优取向。金、铜、银、镍、铁、钴、铬、锰、钛、铍、铂、铝等属此类。铅、锡亦属此类,但熔点低。熔点低于 600°C 的金属,薄膜由大晶粒组成,且相对于基片有择优取向。由于淀积时基片温度、基片表面状况、淀积速率等因素对膜结构都有影响,因此上述为一般规律。淀积参数也影响着晶粒尺寸:由前面讨论可知,膜的成核和生长直接取决于吸附原子和吸附原子团沿基片表面的迁移。实验指出,对于多晶薄膜,在淀积过程中,吸附原子和它们的原子团的表面迁移率越高,晶粒尺寸越大。基片温度越高,淀积速度越大,倾斜淀积时的蒸汽原子平行于基片的速度分量越大,基片的光洁度越高以及基片越不活泼,其晶粒尺寸越大。淀积参数对晶粒尺寸的影响如图1-5所示。

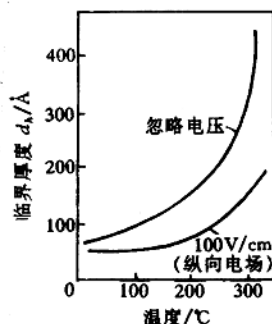


图 1-4 玻璃片上银膜临界厚度与温度关系

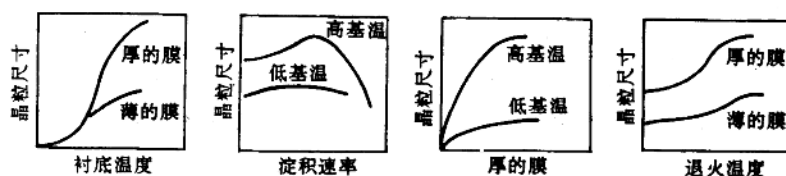


图 1-5 纯金属薄膜的晶粒尺寸与淀积参数之间的关系

除上述因素外还应考虑以下几点:基片的有效温度不应超过凝结材料的熔点;污染和残余气体对晶粒尺寸有显著影响;当淀积速率很高时,由于吸附原子之间强烈的相互作用而形成化学结合,且吸附原子沿表面的迁移时间较短而形成细晶粒薄膜;迁移率越高,晶粒尺寸与膜厚的关系越明显。淀积速率很低时,直接碰撞到小岛表面的汽相原子有充裕的时间从一个小岛的表面迁移到别的地方,因此淀积速率与晶粒尺寸的关系不大。若淀积速率很高,先到的汽相原子还来不及扩散,第二个原子已到。这样一个晶粒还来不及长很大时,第二个晶粒已经在旁边生成,所以淀积速率高,晶粒尺寸反而变小。若退火温度超过淀积温度,晶粒由于再结晶而长大。但再结晶过程和在同样温度下的晶粒生长过程有差别,其差别在于热扩散的表面激活能不同;再结晶过程的激活能高于生长过程的激活能。

2. 膜的密度。膜的密度是一个重要的物理参量,因为在用称量法、气体分离法等确定膜厚时,密度是必须知道的。密度通常是用测量膜在单位面积上的质量和膜的厚度之比来确定的。如果膜不连续或具有多孔性,则其密度比块状的要小。薄膜的密度与淀积速率、基片温度

和薄膜的厚度都有关系。膜的密度与淀积速率的关系其一般规律是淀积速率低,膜的密度低,淀积速率增加,膜的密度增加,但当淀积速率增加到一定程度时,膜的密度反而减小。这是因为淀积速率太大晶粒尺寸反而减小之故。膜密度与基片温度的关系在大部分情况下如图 1-6 所示。当基片温度增加时,膜的密度也增加。这是由于当基片温度很低时,原子迁移率低,薄膜的密度明显的低于块状的密度。当增加基片温度时,原子迁移率增加,晶粒尺寸增加,晶粒间界减小,从而使晶格缺陷减小,密度增大。但实验也发现很多金属,当基体温度在 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间时,薄膜密度出现极大值,当温度超过 300°C 时,膜的密度又下降。这主要与晶粒中某些晶面的择优生长以及金属膜的氧化有关。密度与膜厚的关系如图 1-7 所示,当膜较薄时膜处于小岛或网状膜结构,故密度小。膜越薄,密度越小,膜厚增加,密度增加。但当达到某一值后,厚度再增加,膜的密度变化不大。因材料不同,达到接近块材密度的膜厚值亦不同。例金,银膜在 $200\text{\AA}$ 时就达到块材的值,而铝要在 $525\text{\AA}$ 时才接近块材的值,可见铝膜中的缺陷较多。一般情况下,薄膜密度的值都小于块状密度值,这说明薄膜结构较为疏松。

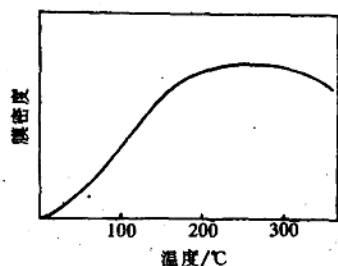


图 1-6 膜密度与温度的关系

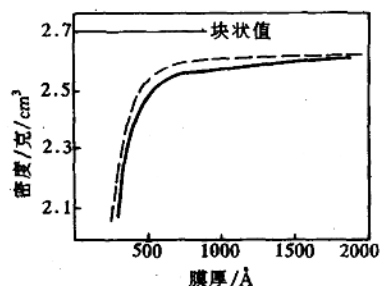


图 1-7 玻璃上铝膜密度与膜厚度关系
(虚线是考虑氧化层以后的修正值)

3. 薄膜的表面粗糙度。近年来,在薄膜的形成方法中,等离子强化 CVD(PECVD)法迅速普及。这种方法在多数情况下是基片温度比较低,而工作气压较高,因此所制得的膜为柱状晶结构,但这种结构随气压不同而稍有变化。在其他制膜方法中也存在类似问题,随着制膜条件变化,膜的表面形貌不同。观察表面形貌用扫描电镜,衡量表面平整状况用粗糙度。理想的平滑的表面,膜的表面积最小,但薄膜的实际表面积与理想的平滑的表面积有相当大的出入,实际的表面积远远大于几何的表面积。

实际的表面积与几何的表面积之比称为表面粗糙度。对于外延膜和在高温下淀积的膜其比值接近 1,对于在低温和倾斜淀积的膜其比值有时可达 100。实际表面积通常由被薄膜吸附的一定气体的体积来测定,因该体积与实际表面积成正比。实际膜表面的特性与成核的统计过程、膜的生长以及吸附原子的迁移率有关。如果膜在较低温度下淀积,原子迁移率较小时,则膜表面粗糙度或者与膜平均厚度 d_k 的平均偏差 Δd_k 具有统计性质,且服从下列关系:

$$\Delta d_k = d_k^{1/2} \quad (1-5)$$

如果在淀积膜层时,系统有足够气压的剩余气体,这些气体分子被蒸发原子带到基片上,后来这些气体分子又离开,留下很多空的地方,其结果使膜具有内表面很大的粗糙度。

淀积时基片温度太低,则原子迁移率很小,原子重新排列很困难,这样表面粗糙度很大。随着基片温度升高,增加了基片表面原子的迁移率。由于表面原子迁移的结果,将表面起伏的峰谷拉平,使表面能降低,表面粗糙度下降。这种情况下有一个合适的温度,当温度增加到很高时,表面粗糙度又会增加。

表面粗糙度亦于与基片的表面状况有关,其一般规律是基片表面光滑、整洁则同样条件下制得的膜粗糙度小。当原子迁移率增加时,若在表面凹处首先凝结,则表面平整。但往往由于淀积速率过大,原子来不及横向迁移而是随表面状况淀积,就出现凹凸不平。尤其是倾斜淀积时,会由于阴影效应而使膜的表面更加粗糙。故欲制备光滑表面的膜层,对基片的表面应做抛光处理。抛光的等级根据工艺对基片的要求确定。

4. 薄膜的晶格结构。一般情况下,当膜足够厚时(正常膜),其晶格常数与块状时相同。但在一些超薄膜中,由于膜厚、晶粒尺寸、基片性质的影响,膜的晶格常数与块状时差别甚大。在热平衡条件下,晶粒表面的原子可能占据着不同的位置,因此,材料表面的结构应与材料内部的结构不同。晶格常数往往受以下两个因素的影响。其一是表面能,假设晶粒为球形,其半径为 r ,则晶格常数 a 与表面能的关系可写为:

$$\frac{\delta_a}{a} = -\frac{2\sigma}{3E_v r} \quad (1-6)$$

式中: σ 为表面能; E_v 为材料的体弹模量。所以晶格常数的增减与表面能的符号有关。其二是基片材料,当膜材与基片材料晶格差别较大时,则在膜与基片界面将出现晶格不匹配,产生晶格常数的畸变。

一般认为,在大多数情况下,材料的薄膜具有和块状相同的晶格结构。但在薄膜中,晶粒取向与晶粒尺寸都不同于块材。膜的结构与淀积时吸附原子的迁移率有关,它可以从完全无序到高度有序。薄膜与块状材料不同的结构包括:无定形的、介稳的、不稳定的、稳定多晶的、超结构等,这些结构是薄膜特有的,通常称为“反常结构”。

在薄膜中,结构的序列由吸附原子在表面上的迁移率决定。当吸附原子的迁移率低到原子凝结在本身的入射点或入射点附近时,薄膜将呈现高度无序的无定形结构,有时亦称玻璃态。要想制备无定形结构的薄膜可采用如下方法。如果在凝结过程中,掺进能降低原子迁移率的气体杂质,则可形成细粒结构(晶粒尺寸小于 $20\text{\AA}$),有时形成无定形结构。例如分压为 $1.3 \times 10^{-3} \sim 10^{-2} \text{Pa}$ 的氧,可能使氧化的材料的原子迁移率下降。因为在凝结过程中形成的原子团将被氧化层覆盖,在原子团进一步结合时,氧化层将阻碍晶粒的生长。利用冷的基片剧烈的减少吸附原子的热扩散,迅速降低吸附原子的迁移率。这在制备靠吸附作用改变电特性的敏感膜中是经常采用的方法。

薄膜的制法多数属于非平衡态的制取过程,薄膜的结构不一定和相图相符合,我们把与相图不相符合的结构称为异常结构,不过这种结构是一种亚稳态结构。所谓亚稳态结构,是指一个系统从较小的稳定状态经过许多稳定度逐渐增加的中间状态,这些亚稳态结构变化十分缓慢。为了促进这种转化,可采取一定的措施,如:改变温度、电子辐照以及电场等。例如:Ge 膜 2K 下淀积时为无定形结构,加热到 15K 变成亚稳结构,加热到 70K 则变成正常结构。这些材料的不可逆转化,通过电子衍射图可以观察到,也可以通过多种温度下测得的不同相的电阻率来研究。除上述因素外,在薄膜形成过程中由于淀积参数,形成条件如膜厚、淀积速率、淀积方法、基片性质、附加的纵向直流电场等的影响都将产生亚稳态结构。最有名的异常结构是IV族元素的多晶结构,它具有晶态材料无法比拟的电、磁、光、热性能,而薄膜技术正是制做非晶态材料的有力手段。

所谓纤维组织,是指那些淀积的薄膜中,晶粒取向趋向于某些择优方向。晶粒只在一个方向上择优取向的称单重纤维组织;晶粒在二个方向上择优取向的称双重纤维组织。由于在薄

膜形成的各个阶段和不同的结晶条件下如成核、聚结、生长、外延生长、倾斜入射、薄膜退火过程都可能出现纤维组织,故又可分为成核纤维组织,外延纤维组织,倾斜淀积纤维组织和退火纤维组织等。实验表明:淀积过程的参数、静电荷和外电场的存在,残余气体的存在和吸附,基片表面状况,入射角等因素都对纤维组织有显著的影响。例如蒸汽原子垂直入射淀积的薄膜中,组织轴很接近于与表面垂直,仅在有时存在偏差。蒸汽原子倾斜入射淀积的薄膜中组织轴偏向于入射方向,但二者不一定重合。

5. 薄膜中的缺陷。薄膜内的结构缺陷,不论哪一种,一般说来其密度与深加工的大块金属具有同等程度的大小。薄膜生长时的基片温度越低,薄膜中的点缺陷,特别是空位的密度越大,有的大到0.1% at。由于密度非常大,而且由于杂质和应变的存在,薄膜内空位的状态不一定是确定的,因此空位的产生、消失、移动的激活能在能谱上的分布是相当宽的。例如:即使保持在室温,慢慢消失的空位仍然存在。这意味着受空位影响的物性会随时间而变化。点缺陷的另一种是杂质,在薄膜的生长过程中,杂质多数是由周围环境气氛混入薄膜之中的,特别是溅射制膜中,放电气体混入膜层的量很大。

膜中也存在位错,产生位错的主要原因有:小岛合并时,在晶格交接处晶格相对地发生了一个小角度扭曲;膜生长阶段出现的小洞边缘有应力存在;在小岛的表面有堆垛层错,这些堆垛层错的周界就是不完全的位错;基片的晶格常数与薄膜的晶格常数失配等。薄膜中含有的位错密度大约为 $10^{10} \sim 10^{11}/\text{cm}^2$,这已接近冷轧块材的数量级。

一般薄膜材料的晶界面积远远大于块状材料,这是因为晶粒的数量非常大,晶粒尺寸很小,所以薄膜中的晶界多。当薄膜中含有大量杂质时,这些杂质吸附在晶粒间界处,这些杂质以膜的形式分布在晶粒间界,对物性产生很大的影响。

§3 薄膜的力学性质

薄膜的力学性质与薄膜结构密切相关,尽管薄膜有多种力学性质,但这里只讨论附着力和内应力二种。

一、薄膜的附着力

附着力是指垂直加到薄膜上,致使薄膜从基片上剥离时的最小静力。附着力反映了薄膜与基片之间的相互作用以及薄膜的附着性,从电子元器件的稳定性和可靠性的角度来说,人们总是希望附着力越大越好。

1. 测定附着力的方法。虽然至今还没有测量附着力的准确技术,但是已经有多种测试方法。可按类别分为机械方法和化学方法,而最常用的是机械方法。这里简单介绍其中的几种。

划痕法,这种方法利用划痕测试仪,测试仪上通常装有直径0.05mm左右的硬质圆头探针。试验方法是,首先把薄膜放置在测试仪上,采用机械方法使探针来回地在薄膜表面上移动,并且在探针的顶部逐渐增加负荷,直至在某一负荷下探针使薄膜表面出现划痕,这个负荷称为临界负荷,可以用做薄膜附着力大小的一种标志。实际上,这种方法测得的数据是相对值,尽管如此,这种方法仍然是目前测定附着力的主要方法。

剥离法是测定附着力的古老方法,对测试薄膜电路中薄膜的附着力,导电带性能退化时附着力的改变等特别方便。测试时,首先在膜表面用焊接等方法“粘”上一定宽度的附着带,如

250 μm 宽, 750 μm 长的铜带^[1], 然后按一定角度如 90° 施加外力, 直到把附着带拉下来。试验中可能出现三种情况; 薄膜与带全部从基片上剥离; 薄膜部分从基片上剥离; 仅仅带从薄膜表面上剥离下来。显然第三种情况其附着力最好。一般认为按本试验方法, 当拉力大于 24.5 牛顿时就能满足薄膜电路的需要。

除上述两种方法外, 还有摩擦法, 高速离心和超声波技术等方法^[2]。

2. 影响附着力的因素。影响附着力的因素很多, 主要有基片材料和表面状况, 淀积速率、淀积气氛、基片温度、存放时间及膜厚等。

一般说来, 如果基片材料能与淀积膜或它们的氧化物、氮化物、硫化物形成适当的化学键, 则附着性能好。如不能形成适当的化学键则附着性能不好。例如金、铂的化学性质稳定, 所以一般情况下其膜与非金属基片的附着力都差。在非金属基片上制做这类膜时, 需先制备过渡层, 称“打底”。用于过渡层的材料应是易于氧化的金属如 Ti, Ta, Cr, Mo 等, 其过渡层的厚度一般取 30nm 左右。由于这些金属的氧化物形成热很大, 或者说形成自由能低, 它们能从氧化物基片中夺取氧, 以形成氧化物, 从而形成化合物中间层。表 1-1 给出溅射金膜在不同基片上的临界负荷。基片的表面状况对膜的附着力也有较大的影响, 因此淀积薄膜要求基片的表面既“清洁”又要具有“活性”, 故清洁处理显得特别重要。例如, 即使在 $1.3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的真空度情况下, 一个纯净的表面暴露不到一分钟就可吸附一个单分子层, 如果该吸附层已经使基片表面的化学键达到饱和, 此时淀积膜的附着力很差, 为此除对基片进行严格清洗外, 必要时应进行“活化”处理。某些薄膜的附着力随着存放时间的变化关系如图 1-8 所示。这种现象称为时间效应。由图可见有一饱和值, 理论分析认为产生此现象的原因与 Fe, Al 等膜在交界面上的进一步氧化有关。

表 1-1 溅射金膜在不同基片上的临界负荷

基片材料	玻璃	石英	NaCl 晶体	云母	铂
临界负荷 $9.8 \times 10^{-3} \text{N}$	5	8	20	50	300

淀积时, 真空室内的残余气氛对附着力的影响主要在淀积初期。淀积初期应该有一定量的氧气和水汽分压, 使膜材原子与它们生成一定厚度的氧化物过渡层, 以增强附着力。如果能进一步保证真空室内的微量氧和水汽具有活性, 则更有利于提高附着性能。有资料^[4]报导, 在溅射金膜时, 真空室内有一定分压的湿氧, 则不用打底, 金膜与微晶玻璃附着良好。

淀积速率的增加, 就意味着在单位时间内与基片发生碰撞的原子数目增加, 这样真空室原先残留的氧分子同基片碰撞的几率将减少, 因而在基片和淀积膜之间交界面附近的氧化物夹层的数量减少, 引起高速淀积膜的附着性能比低速淀积的差, 高速淀积膜结构疏松, 内应力大也使其附着性能变差。倾斜淀积会发生柱状晶, 由于阴影效应, 淀积膜疏松而且针孔多, 具有这种结构的膜, 其附着性能也很差。

淀积膜时, 提高基片温度, 有利于膜材原子和基片原子的相互扩散, 并且会加速化学反应, 这都有利于形成扩散附着和通过中间层的附着, 提高了薄膜的附着

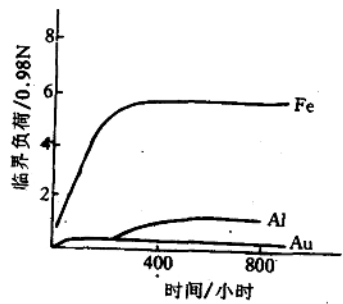


图 1-8 膜的临界负荷与时间的关系

力。但基片温度过高会使淀积膜晶粒粗大,热应力增大,从而影响膜的其他电气性能。

采用不同的淀积方法对膜的附着力影响颇大。一般地说,对于同种材料,溅射法淀积的膜比蒸发膜附着力大。这是由于溅射时有高能粒子轰击基片表面,能把原先吸附在表面的惰性气体、活性氮、氧、水等原子轰击掉,使基片活化。而且增大了淀积原子与基片原子的有效接触,故增大了膜的附着力。此外在溅射过程中,有少量高能粒子不断轰击表面,可把与基片结合不好的原子轰掉,重新淀积上与基片结合好的原子,通常电压增加,附着加强。不同淀积方式制备的金膜的临界负荷随膜厚的变化关系如图 1-9 所示。由图可见,当溅射电压高于 1.5kV 时,溅射膜的临界负荷大于真空蒸发制备的膜,且临界负荷随膜厚增加而增加,淀积速率在 $1\text{\AA}/\text{s} \sim 10\text{\AA}/\text{s}$ 范围内,离子束溅射膜和辉光放电溅射膜的附着力接近而与淀积速率无关。

对于有过渡层的薄膜,过渡层膜厚与附着力的关系如图 1-10 所示,由图可见,膜越厚,附着力越大,但达到一定厚度之后,由于产生了应力反而降低了附着力。

3. 附着力的来源

当淀积材料的蒸汽原子 A 进入基片 B 的引力场范围时,它立即被吸引在基片上,但 A, B 原子不能无限地接近,这是由于原子间存在着短程斥力之故。由于引力和斥力这一对矛盾着的力的相互作用,使 A, B 原子保持在一定的距离上。如图 1-11 所示,当 $r > r_0$ 时,引力为主;当 $r < r_0$ 时,斥力为主,当 $r = r_0$ 时,引力与斥力相等,达到平衡状态。由于吸附能与附着力直接相关,所以一般都根据吸附能的大小来判断附着力的强弱。通常把吸附能小于 0.4eV 称作物理吸附,而大于 0.4eV 为化学吸附。物理吸附指膜与基片相结合的原子(分子)之间没有明显的电子转移;化学吸附是指相结合的原子(分子)之间产生电子转移。这里仅就此两类做简单讨论。

1. 物理吸附作用的附着力。物理吸附作用因原子间没有形成键力而使其附着力较弱。范德瓦尔斯力是物理吸附作用力的一种,它是由于 A, B 原子(分子)中电矩的相互作用,考虑原子(分子)的极化而出现的两个偶极矩之间的相互作用。(如图 1-12 所示)用带电粒子的线性谐振子代表瞬时偶极矩。两谐振子的能量分别

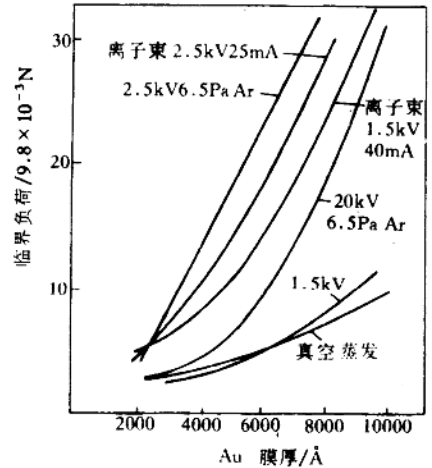


图 1-9 玻璃上的金膜,不同工艺条件下临界负荷与膜厚关系

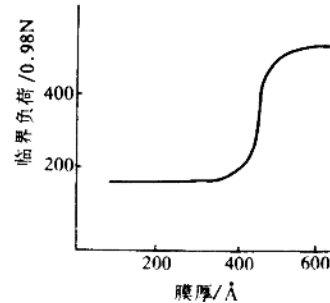


图 1-10 Cr-Au 双层膜附着力与底层膜厚关系

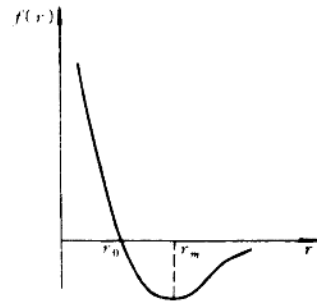


图 1-11 原子间相互作用力与原子间距的关系

为^[9]：

$$E_1 = \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2 = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2$$

$$E_2 = \frac{1}{2}mv_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2 = \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2 \quad (1-7)$$

式中： k 为振子力常数。当 r 很大时，两振子无相互作用， E_{Σ}

$= E_1 + E_2$ ，此时振子频率为 $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$ 。当 r 不很大时，两振子的相互作用能可表示为(如图1-12所示)：

$$u_{12} = e^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r-x_1+x_2} - \frac{1}{r-x_1} - \frac{1}{r+x_2} \right) \quad (1-8)$$

当 $r \gg x_1, r \gg x_2$ 时

$$u_{12} = -\frac{2e^2x_1x_2}{r^3} \quad (1-9)$$

这部分能量就是比 $E_{\Sigma} = E_1 + E_2$ 减小的那一部分即结合能。由于分子极化才产生的偶极矩，所以与极化直接有关。引入极化系数 α ，且 $k\alpha = e^2$ ，所以上式应写为：

$$u_{12} = -\frac{2k\alpha x_1x_2}{r^3} \quad (1-10)$$

引入新的坐标，经数学整理后得到两振子的振动频率分别为：

$$\nu_1 = \nu_0 \left(1 - \frac{2\alpha}{r^3} \right)^{1/2} \quad \nu_2 = \nu_0 \left(1 + \frac{2\alpha}{r^3} \right)^{1/2} \quad (1-11)$$

再与线性谐振子能量的零点能 $h\nu_0$ 相比较得：

$$u_{12} = -\frac{1}{r^6} \cdot \frac{\alpha^2}{2} h\nu_0 \quad (1-12)$$

h 为普朗克常数。

对于三维情况，则

$$u_{12} = -\frac{1}{r^6} \cdot \frac{3}{4} \alpha^2 h\nu_0 \quad (1-13)$$

以上为两原子(分子)极化系数相同时导出的，若两原子(分子)极化系数不同，则可得：

$$u_{12} = -\frac{1}{r^6} \cdot \frac{3\alpha_1\alpha_2}{2} h \cdot \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (1-14)$$

由于膜和基片中含有大量的原子(分子)故应把它们求和，然后再取平均值即得：

$$u_{\Sigma} = -\frac{N\pi}{4} \cdot \frac{\alpha_1\alpha_2}{r^3} \cdot \frac{V_1V_2}{V_1 + V_2} \quad (1-15)$$

式中： V_1, V_2 分别为膜材、基片原子电离能，下脚标1代表膜材，2代表基片。 N 为基片上单位体积吸附的 A 原子数。其理论计算值与测量值比较如表1-2所示。

表 1-2 结合能比较表(玻璃基片)

膜 材	Al	Ag	Ca
理论值(eV)	0.15	0.12	0.09
由测定晶核尺寸得(eV)	0.19	0.15	0.16

由静电作用而引起的附着力是物理吸附的另一种情况。当基片材料与薄膜材料的功函数

不相等时,会发生电子转移,一直到基片薄膜系统的费米能级 E_F 相等时才停止,这时整个系统处于平衡状态。由于电子的转移,致使薄膜基片界面附近产生电荷积累,十分类似于一个平板电容器,这一层电荷起着把薄膜与基片“拉紧”的作用,故对附着力有一定贡献,其静电引力能为:

$$E_A = \frac{\sigma^2 t}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (1-16)$$

式中: σ 为单位面积的电荷数; t 为空间电荷层厚度; ϵ, ϵ_0 为介电常数。

有人估算过,静电引力的大小与范德瓦尔斯力差不多大小。但范德瓦尔斯力是一种短程力,而静电力是一种长程力。要定量的计算静电力仍很困难,因上式中的 σ 难以确定。但可以预期,随着表面物理的进展,将有助于从定量上计算静电附着力。

2. 化学吸附作用的附着力。当基片原子与膜材原子之间发生化学反应时,这时的吸附即为化学吸附。由化学吸附引起的作用力,价键力往往起着决定的作用。价键力的作用是使原子,原子团,离子或分子在空间做周期性排列,由于固体表面的分子(原子)与内部的分子(原子)处于不同的状态,有悬空键存在,它的作用距离比分子的作用距离更小,约 $0.1 \sim 0.3\text{nm}$, 并且有方向性和饱和性。当汽相分子进入剩余价键力的作用距离,且该键未饱和时,汽相分子就被吸附在基片的表面,这就是化学吸附,化学吸附的位能曲线如图 1-13 所示。在 $r > r_a$ 范围内,类似于物理吸附曲线,这说明在产生化学

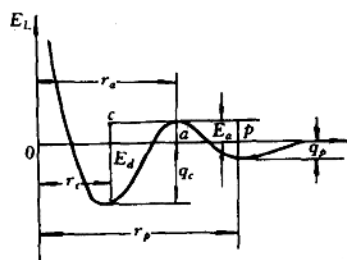


图 1-13 化学吸附的位能曲线

吸附前首先发生物理吸附。这是因为物理吸附的作用距离大于键力的作用距离。在 r_c 与 r_a 范围内,势能再度减小,表现为引力。 $r = r_c$ 处势能最小,处于稳定化学吸附状态。从 r_a 到 r_c 势能总共减少了 E_d , E_d 称为化学吸附的解吸激活能。铝、铬、铁等金属在微晶玻璃上的附着就属于化学吸附。这些金属原子向基片沉积过程中与真空系统中极微量的水汽和氧一起沉积到基片,同时发生化学反应,生成少量活性很强的氧化物,一方面与微晶玻璃上的硅氧键结合,另一方面又与铝、铬、铁键合,从而大大增强了这些金属的附着力。应当指出,薄膜的附着力是一个相当复杂的问题,往往是物理因素和化学因素夹杂在一起,很难清晰地区分。

二、薄膜中的内应力

薄膜一般是淀积在很薄的基片上,实践中发现有些基片在制做上薄膜后往往会发生弯曲,产生弯曲的原因是膜中存在内应力。在同样薄膜、基片系统中,内应力因工艺条件不同而不同,严重时足以把膜从基片上剥落下来或使膜崩裂。膜中的内应力给元件的可靠性、稳定性造成巨大影响。在相当多的情况下,内应力是引起薄膜元器件失效,成品率下降的一个重要因素。

单位面积上所承受的力称为应力,其单位是 Pa。薄膜中的应力从膜内部受力情况分为张应力和压应力,张应力为“+”,压应力为“-”。从应力来源分为:热应力和本征应力。在张应力作用下,薄膜本身有收缩的趋势。如果所受张力超过薄膜的弹性限度,薄膜就破裂,有膜的表面为凹面。在压应力作用下,薄膜有向表面扩展的趋势,在极限情况下,压应力使薄膜卷曲、