

薄膜科学 与技术手册

上册

清 华 大 学 田民波 编译
沈阳真空技术研究所 刘德令

机械工业出版社

薄膜科学与技术手册

上 册

清 华 大 学 田民波 编译
沈阳真空技术研究所 刘德令



机 械 工 业 出 版 社

薄膜技术与薄膜材料是当今真空技术和材料科学中最活跃的研究领域。它所涉及的范围极广,包括以物理气相沉积和化学气相沉积为代表的成膜技术,以离子束刻蚀为代表的微细加工技术,成膜、刻蚀过程的监控技术,薄膜分析、评价与检测技术,薄膜材料的应用、开发及科学研究等。《薄膜科学与技术手册》是目前国内外薄膜学科领域中涉及面相当广泛、论述问题十分深入的专著。

本手册是在《薄膜ハンドブック》和《薄膜の作製・評価とその応用技術ハンドブック》两本手册的基础上编译而成,部分章节进行了增删或重写,分上、下两册出版。上册包括薄膜基础,薄膜制备工艺,薄膜性能检测共三篇;下册为第四篇,薄膜技术的应用。本书内容十分丰富,既有深入的理论分析,又提供了大量数据和图表,资料齐全,易于查阅。对机械、电子、能源、材料、信息、航空航天、轻工等部门从事薄膜制备、检测、应用等科研工作和生产的工程技术人员是一本实用性很强的工具书,也可作为理工科大学师生的教学参考书。

薄膜科学与技术手册

上册

清华大学 田民波 编译
沈阳真空技术研究所 刘德令

*

责任编辑:王正琼

封面设计:郭景云

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

河北省永清县第一胶印厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16·印张 50·插页 2·字数 1497 千字

1991年3月北京第一版·1991年3月北京第一次印刷

印数 0,001—4,500·定价:42.00 元

*

ISBN 7-111-02487-7/TB·115

序 言

薄膜科学与技术涉及的范围极广,它包括以物理气相沉积和化学气相沉积为代表的成膜技术,以离子束刻蚀为代表的微细加工技术,成膜、刻蚀过程的监控技术,薄膜分析、评价与检测技术,薄膜材料的应用、开发及科学研究等。薄膜技术既是综合性的应用科学,又涉及到许多跨学科的理论基础,近年来正日益发展成门类齐全的薄膜产业。

能源、材料、信息科学是新技术革命的先导和支柱。作为特殊形态材料的薄膜,已成为微电子、信息、传感器、光学、太阳能利用等技术的基础,并广泛渗透到当代科技的各个领域,而且特殊功能、特殊用途的薄膜材料的开发本身就是高技术的重要组成部分。在新材料发展最活跃的一些领域,如新材料的合成与制备,材料表面与界面的研究,低维材料的开发、非晶态、准晶态的形成,材料的各向异性研究,亚稳态材料的探索,晶体中杂质原子及微观缺陷的行为与影响,粒子束、光束与物质表面、交界面的相互作用,物质特异性能的开发等无一不和薄膜科学与技术有关。70~80年代由于真空技术、薄膜材料与技术 and 表面物理相结合,促进了薄膜科学技术的迅速发展,也推动了薄膜产品的开发与应用。目前薄膜科学与技术正以其旺盛的生命力日新月异地向前发展。

当今世界薄膜产业飞速崛起。一些发达国家在卷镀薄膜产品、塑料金属化制品、建筑玻璃镀膜制品、光学薄膜、集成电路薄膜、太阳能用薄膜、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规模。这充分表明国际上薄膜产业方兴未艾,前景光明。

在我国,薄膜行业已具有相当的规模。目前直接或间接从事薄膜科学技术的工程技术人员、科技工作者人数很多,跨越机械、电子、能源、材料、信息、航空航天等各个行业,而且这支队伍正在迅速扩大。在膜系开发、工艺研究、设备研制、检测与机理研究等方面都取得了可喜的成绩。但在基础研究、技术配套、设备与工艺的合理性、可靠性、科研成果转化为生产力等方面尚有不少课题亟待解决。

薄膜技术与薄膜材料属于知识密集、技术密集、资金密集型新兴产业,与高新技术密切相关,而且与许多学科互相交叉、互相渗透。其中不仅需要大量的人力、物力、财力,更需要进行智力投资,其中包括高水平专门人才的培养,普遍的知识更新、在职工程技术人员与工人的再学习等。

《薄膜科学与技术手册》的出版,适应了我国薄膜科学与技术发展以及从事这一领域工作人员的知识更新、提高的需要。这一巨著是目前国内外薄膜学科领域中资料齐备新颖、编撰全面系统、论述详尽深刻的百科全书。内容涉及到薄膜原理、工艺、检测、应用等各个方面。相信本手册的出版会对科研、生产、学术、教育及整个薄膜产业产生巨大的推动作用。

中国真空学会副理事长

沈阳真空技术研究所总工程师

姜燮昌

北京仪器厂厂长

《真空科学与技术》杂志社社长

吴俊昌

编 译 者 序

自 70 年代以来,薄膜技术得到突飞猛进的发展,无论在学术上还是在实际应用中都取得了丰硕的成果。薄膜技术和薄膜材料已成为当代真空技术和材料科学中最活跃的研究领域,在新技术革命中,具有举足轻重的作用。薄膜技术、薄膜材料、表面科学相结合推动了薄膜产品的全方位开发与应用。

首先,从工艺上讲,各种新的成膜方法不断涌现,特别是以等离子体反应法为代表的新工艺得到开发,传统工艺的水平也大大提高。传统的所谓镀膜,已从单一的真空蒸镀发展到包括蒸镀、离子镀、溅射镀膜、化学气相沉积、PCVD、MOCVD、分子束外延、液相生长等在内的成膜技术;包括离子刻蚀、反应离子刻蚀、离子注入和离子束混合改性等在内的微细加工技术;以及薄膜沉积过程监测控制、薄膜检测、薄膜应用在内的,内容十分丰富的薄膜技术,并正逐渐形成一个门类齐全的薄膜产业。从发展趋势看,国内外薄膜产业方兴未艾,多种迹象表明,薄膜技术在近期内将有较大的突破,从而必将带动薄膜产业更大的发展。

再者,从材料上讲,真空蒸镀、溅射镀膜、离子镀等包含有物质的汽化和急冷过程,此过程在非平衡状态下进行,可以制取在平衡状态下不存在的物质。特别是溅射镀膜、离子镀和等离子增强化学气相沉积,由于气体放电形成的低温等离子体使原子或分子电离,促进化学反应,与热平衡过程相比,可以在更低的温度下进行物质的合成。就薄膜材料而论,除原来真空蒸镀法能制取的金属膜、合金膜以外,还包括各种各样的化合物、非金属、半导体、陶瓷、非晶态化合物、塑料膜等。现在可以按照使用要求,在任何基体上沉积任何物质的薄膜。由于薄膜很薄,加之结构因素和表面效应,因此会产生许多大块材料所不具备的新特性、新功能。特别是随着电子电路的小型化,薄膜的实际体积接近零这一特点就更加重要了,今天在 LSI、VLSI 电路中,几乎难以找到没有薄膜的部分。总之,十余年来,在薄膜技术飞速发展,工艺上有许多重大突破的同时,伴随有各种类型的新材料的开发,新功能的发现。所有这些都蕴藏着极大的发展潜力,并为新的技术革命提供可靠的基础。现在,薄膜技术和薄膜材料除大量用于电子器件和大规模集成电路之外,还可用于制取磁性膜及磁记录介质,绝缘膜,电介质膜,压电膜,光学膜,光导膜,超导膜,传感器膜,耐磨、抗蚀、自润滑膜,装饰膜以及各种特殊需要的功能膜等。

随着薄膜工艺的进展,新薄膜材料的开发,对薄膜制作工艺基本过程的理解也进一步加深,从而能更有指导性地制取质量更高的薄膜。为了对所制薄膜结构、成分、形貌、特性等有更深入的了解和更精确的控制,近年来对薄膜的分析、评价、检测技术也有飞速的发展。

薄膜技术与薄膜材料属于边缘学科,它的发展涉及几乎所有前沿学科,而它的应用与推广又渗透到各个学科以及应用技术的领域。至今,薄膜技术与薄膜材料已涉及到电子、计算机、磁记录、信息、传感器、能源、机械、光学、航空航天、核工业等各个部门。不同专业的科学工作者,不同行业的技术人员已经或正在打破学科的界限,开展薄膜技术与薄膜材料的研究开发工作。

现今薄膜技术与薄膜材料所涉及的理论基础,无论从广度和深度上都远非十余年前所

比,除涉及真空技术与材料科学之外,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、电磁理论、电子光学、固体物理等范围十分广泛的学科领域。

随着科学技术的发展,各种特殊用途对薄膜技术与薄膜材料提出了各种各样的要求。从尺寸上讲,厚度从几十埃到几十微米,长度从纳米、微米级(如超大规模集成电路的图形宽度)到成千上万公里(如磁带),有的要求样品表面尺寸稳定,有的要求严格控制厚度;从成分讲,包括金属、合金、非金属、半导体、化合物、陶瓷、塑料,有些对纯度、合金的配比、化合物的组分比有严格的要求;从膜的结构讲,有多晶的、单晶的、非晶态的、超晶格的、按特定方向取向的、外延生长的;从表面形貌讲,有的对表面凹凸有极高的要求,如光导膜表面要控制在几埃之内。同时,有的还要求膜层和基体的结合十分牢固,膜层质量高,并且对大型零件、外形复杂的工件都能均匀涂覆等。为满足这些要求,利用整体大块的材料,采用常规工艺显然是不可能的,用一般的非真空技术也是不现实的。实际上,真空薄膜沉积过程可以看作是原子量级的铸造工艺,干法刻蚀可以看作是原子量级的表面加工工艺,离子注入、离子束混合等可以看作是发生在近表面层的原子量级的材料改性工艺。显然,要满足上述复杂而严格的要求,非取此而不能求其它。

为此,许多国家对薄膜技术和薄膜材料的研究开发极为重视,称之为“腾飞的薄膜产业”,每年都要举行多次国际会议。近年来,国际上有关真空技术、表面科学、薄膜、材料科学、应用物理、固体物理、电子技术等方面的专刊、论文、专题报告多不胜数、比比皆是。我国在这些领域内的工作也开展得十分活跃,正从研究室走向产业部门。由于薄膜技术与薄膜材料这一领域涉及的内容新、范围广、交叉学科多,国内经常举办学习班、专题讨论会,或请外国专家讲学,但往往是针对某一专题或某一领域,所涉及到的内容也不可能十分系统。一些专门会议和技术报告所涉及的内容又太专、太细,而且要查阅所有这些资料,从中取出有用的技术,绝不是一件容易的事。无论从学术角度,从科研生产角度,还是从教育培训角度来讲,都需要一本较为理想的专著。

为此,我们组织编译了《薄膜科学与技术手册》。本手册是在《薄膜ハンドブック》(薄膜手册)和《薄膜の作製・評価とその応用技術ハンドブック》(薄膜制作、評価及其応用技術手册)两本手册的基础上编译而成。第一本手册由日本学术振兴会薄膜第131委员会编辑,由日本160余位国内外知名学者教授集体编写而成。第二本手册由日本大阪大学教授权田俊一等76位学者集体编写而成。两本手册都是1984年以后出版,其内容十分丰富,实用性很强,是目前国内外薄膜科学和技术领域中,最具权威性的巨著。《薄膜科学与技术手册》全书采用编译的方式,并对原书中不少内容进行了增删和重写,其中包括第一篇第一章薄膜及其特性,第二篇第四章溅射镀膜,第五章离化沉积法,第四篇第一章第六节高温氧化物超导薄膜,第九章薄膜技术在机械工业中的应用,第十二章金刚石薄膜与立方硼薄膜,第十四章厚膜技术及多层布线陶瓷基片,第十五章LB薄膜及其应用等。

《薄膜科学与技术手册》共分四篇,第一篇是薄膜基础,内容包括:薄膜及其特征,薄膜的电磁学、光学、力学、化学等性质。第二篇是薄膜制备工艺,内容包括:基片,真空蒸镀,分子束外延,溅射镀膜,离化沉积,化学气相沉积,PCVD, MOCVD,液相成膜,图形生长及结晶技术,干法及湿法刻蚀,微细加工等。第三篇是薄膜性能检测,内容包括:薄膜的组织 and 形貌分析,薄膜的结构分析,薄膜的缺陷及杂质分析,薄膜的成分分析等。第四篇为薄膜技术的应用,内

容包括:薄膜的电磁学性能及应用,薄膜的光学性能及应用,薄膜技术在信息及计算机、半导体、电子、光学、传感器、计量等产业部门的应用,以及在能源、机械及其它新产业部门的应用,还介绍了塑料制品上的薄膜,厚膜技术及多层布线陶瓷基片等。本手册还附有必要的附录。

本手册除具有内容新、范围广、覆盖面大之外,其中给出的工艺参数、数据、资料、图表等齐全,便于查阅,便于科研、生产及实验室应用;工艺技术与理论相结合,虽有相当深入的理论分析,但通俗易懂。本手册对正在发展中的新工艺、新材料、新方法给予了足够的重视,对有关薄膜的新理论、新机制都做了充分的说明和介绍,同时收录了各种不同的观点。本手册在充分保证实用性的同时,还做到了重概念、重原理、重整体和相互联系,既是一本实用的手册,也是一部很有学术价值的专著。对从事真空科学与技术、材料科学、应用物理、电子元器件、光电器件、信息、计算机、能源、机械、光学、压电声光、传感器、轻工、仪器分析等领域工作的工程技术人员是一本实用性很强的工具书,也可作为理工科大学师生的教学参考书。

本手册由清华大学和沈阳真空技术研究所等单位的十二名同志集体编译。其中,第一篇第一章由田民波、赵乃石编写,第二、三、五章由赵乃石编译,第四章由刘德令编译;第二篇第一、三、六章由刘德令编译,第二章由刘德令、田民波编译,第四、五章由田民波编写,第七章由彭光霞编译,第八章由李云奇编译,第九章由马玉阁编译;第三篇第一、四章由白新德编译,第二、三章由王英华编译;第四篇第一章由田民波、杨邦朝编写,第二、五、六、十章由徐帆编译,第三、四章由卢云容编译,第七章由刘德令编译,第八章由彭光霞编译,第九、十二、十四、十五章由田民波编写,第十一章由白新德编译,第十三章由于溥编译;附录由田民波编写。本手册第一篇、第二篇由刘德令审校,第三篇、第四篇由田民波审校。全书由田民波统稿。

本手册的编译工作是在中国真空学会副理事长,沈阳真空技术研究所总工程师姜燮昌同志组织、指导下进行的。本手册的出版得到了北京仪器厂厂长、《真空科学与技术》杂志社社长吴俊昌同志的大力支持。在编译工作中还得到范毓殿、董元昌、张效忠等同志的热情鼓励。谭宁、汪忠奎、罗文宽等同志对本书的出版给予了热情的支持。在此一并表示衷心的感谢。

本书篇幅很大,涉及的领域十分广泛,而且又都属于迅速发展的新学科,由于编译者水平所限,编译中的错误在所难免,望读者不吝赐教。

编译者

1990.10

目 录(上 册)

序 言 编译者序

第一篇 薄膜基础

第一章 薄膜及其特征

第一节 薄膜的定义	1
第二节 尺寸效应	2
一、熔点降低	2
二、干涉效应	2
三、表面散射	3
四、平面磁化单轴磁各向异性	4
五、表面能级	4
六、量子尺寸效应	4
第三节 结构和缺陷	4
一、单晶的生长	5
二、结构缺陷	5
三、异常结构和非理想化学计量比特性	5
四、扩散现象	6
五、表面形貌	7
第四节 薄膜和基片	7
一、附着和附着力	7
二、内应力	8
参考文献	9

第二章 薄膜的电学和磁学性质

第一节 导电薄膜	10
一、基本概念	10
二、连续均匀的导电薄膜	10
三、膜厚与电子平均自由程接近的均匀 薄膜	11
四、岛状结构薄膜的形成过程	12
五、岛状结构薄膜的电导	15
六、岛状结构薄膜的外延生长	18
七、单原子层薄膜的形成	19
八、薄膜的层状生长模型和 Stranski- Krastanov 生长模型	20

九、特殊的导电薄膜	25
第二节 电介质薄膜	25
一、绝缘性质及其应用	26
二、介电性质及其应用	28
三、压电性质及其应用	30
四、热电性质及其应用	30
第三节 半导体薄膜——非晶态 薄膜	31
一、非晶态半导体	31
二、非晶态半导体的结构与电子状态	32
三、非晶态半导体的结构缺陷与杂质	33
四、非晶态半导体的电学性质	37
第四节 半导体薄膜——多晶薄膜	40
一、多晶半导体	40
二、化合物半导体薄膜的制备方法	40
三、化合物半导体薄膜的热处理效果	42
四、半导体薄膜的物性测量方法	44
五、化合物半导体薄膜的应用实例—— 霍耳元件	45
第五节 超导薄膜	48
一、概述	48
二、超导薄膜的制备方法	50
三、单质及合金超导薄膜	53
四、A15 超导薄膜	59
五、B1 型化合物超导薄膜	67
六、三元系化合物超导薄膜	70
第六节 磁性薄膜	72
一、薄膜的自发磁化	72
二、磁各向异性	73
三、磁畴和磁壁	76
四、薄膜的磁化过程	82
第七节 压电晶体薄膜	86
一、压电材料物理基础	86

二、压电薄膜的制备技术·····	88
参考文献·····	96

第三章 薄膜的光学性质

第一节 薄膜光学常数的测量方法·····	104
一、薄膜的光学量测量方法·····	105
二、透明薄膜的测量·····	106
三、吸收薄膜的测量·····	108
四、确定光学常数的方法·····	112
五、各向异性、不均匀性和表面粗糙度 对薄膜光学性质的影响·····	114
第二节 电介质薄膜的光学性质·····	115
一、吸收、反射和透射·····	115
二、发光·····	117
三、外电场效应·····	117
四、电致光学效应·····	118
五、高次谐波的发生·····	119
六、喇曼效应·····	120
第三节 金属薄膜的光学性质·····	121
一、连续金属薄膜的光学性质·····	124
二、岛状金属薄膜和金属陶瓷(胶质) 的光吸收·····	129
第四节 半导体薄膜的光学性质·····	133
一、基本特征·····	133
二、光吸收与光反射·····	133
三、发光·····	136
四、量子阱结构半导体的光学性质·····	139
参考文献·····	140

第四章 薄膜的力学性质

第一节 薄膜的应力·····	143
一、内应力与热应力·····	143
二、应力测量方法·····	143
三、热应力计算·····	148
四、内应力的检测·····	151
第二节 薄膜的弹性系数和内耗	

的测量·····	159
----------	-----

一、振动片法·····	160
二、超声波脉冲法·····	162
三、其它测量方法·····	165

第三节 薄膜的弹性、强度和硬度·····

一、薄膜弹性和强度的测定方法·····	165
二、薄膜的弹性·····	167
三、薄膜的强度·····	168
四、薄膜的硬度·····	170
五、硬度测量方法·····	171

第四节 薄膜的附着力·····

一、薄膜的附着力·····	174
二、附着力的测量方法·····	175
三、附着力测量中的有关问题·····	180

第五节 薄膜的摩擦、磨损和磨蚀·····

一、薄膜的磨损、磨蚀·····	183
二、薄膜的摩擦学概念·····	183
三、影响薄膜摩擦学特性的因素·····	184
四、滑动性能的测量方法·····	187
五、应用·····	188

参考文献·····	191
-----------	-----

第五章 薄膜的化学性质

第一节 表面化学反应·····

一、界面现象的热力学描述·····	196
二、物理吸附和化学吸附·····	198
三、等温吸附线·····	198
四、氧化和氮化反应·····	199
五、表面覆膜的生长速率方程式·····	201
六、阳极氧化·····	201

第二节 电子器件用镀膜的耐蚀性·····

一、腐蚀原因和防腐原理·····	203
二、防腐方法·····	203
三、电镀层的耐蚀性·····	204
四、腐蚀试验条件·····	206

参考文献·····	207
-----------	-----

第二篇 薄膜制备工艺

第一章 基 片

第一节 各种基片的性质·····	209
一、玻璃·····	209

二、陶瓷·····	213
三、单晶体基片·····	216
四、塑料·····	217
五、金属·····	228

第二节 基片的清洗方法	228
一、原理	228
二、实验室所用的清洗方法	228
三、工业清洗方法	229
四、清洁度检验	230
五、超清洁表面的制作	237
第三节 基片的表面处理	248
一、离子体辐照、等离子体辐照和电子 辐照	248
二、研磨、刻蚀	250
三、表面粗糙度及其检测	253
四、塑料的底膜涂覆	257
参考文献	258

第二章 真空蒸镀法

第一节 蒸发过程	263
一、蒸发理论	263
二、蒸发热力学	267
三、蒸发系数与蒸发机制	269
四、合金的蒸发	272
五、化合物的蒸发	276
第二节 凝结、生长过程	278
一、形核过程	278
二、生长过程	291
第三节 蒸发源	307
一、发射分布	307
二、实验室用蒸发源	311
三、工业用蒸发源	317
四、蒸发物质和蒸发源	321
第四节 特殊蒸镀技术	332
一、同时蒸发法	332
二、瞬间蒸发法	333
三、多层膜扩散合金化	334
四、三温度法	335
五、分子束蒸镀法	336
六、热壁法	339
七、电弧放电法	339
八、离子镀	340
九、离子束沉积	345
十、激光沉积	347
十一、离子束混合	348
十二、反应性蒸镀法	350

十三、气体中的蒸镀法	351
十四、沿基片表面的电场效应	352
第五节 蒸镀的监控	352
一、流量法	353
二、石英晶体振动物子	358
三、光学法	361
四、电磁法	366
五、微天平法	368
第六节 蒸镀装置	369
一、抽气系统	369
二、蒸镀系统	373
参考文献	380

第三章 分子束外延生长法

第一节 分子束外延生长的特点	391
第二节 装置	391
第三节 分子束外延生长的原理 和方法	392
第四节 III—V 族以外半导体的 MBE	396
一、Si 分子束外延生长法	396
二、II—VI 族半导体 MBE	397
三、绝缘体、硅化物 MBE	397
参考文献	399

第四章 溅射镀膜

第一节 离子溅射原理	400
一、溅射现象	400
二、溅射产额及其影响因素	402
三、选择溅射现象	408
四、溅射原子的能量分布和角分布	412
五、反应溅射	415
六、膜层生长过程	418
第二节 溅射镀膜工艺及装置	420
一、溅射镀膜的原理、发展过程及分类	421
二、二极辉光放电型溅射	421
三、二极磁控溅射	430
四、三极或四极等离子体溅射	438
五、离子束溅射镀膜	439
六、连续溅射装置	441
第三节 溅射镀膜的应用实例	442
一、溅射薄膜的应用范围	442

二、集成电路金属镀层用 Al 膜	443
三、Ta 和 TaN 薄膜	447
参考文献	453

第五章 离子束沉积和离子镀

第一节 离子束沉积的原理	455
第二节 各种离子束沉积技术	456
一、直接引出式离子束沉积	456
二、质量分离式离子束沉积	456
三、部分离化沉积	458
四、簇团离子束沉积	459
五、离子束溅射沉积	460
第三节 离子镀的原理	462
第四节 离子镀的特点	466
一、离子轰击在离子镀过程中的作用	466
二、离子镀过程中的离化率	468
三、离子镀中沉积成膜的条件	469
第五节 离子镀的类型	469
一、直流二极型离子镀	470
二、三极型和多阴极方式的离子镀	470
三、ARE 活性反应蒸镀法	471
四、电弧放电型高真空离子镀	475
五、空心阴极放电离子镀	478
六、射频放电离子镀	484
七、多弧离子镀技术	486
八、磁控溅射离子镀技术	492
参考文献	493

第六章 化学气相沉积法

第一节 化学气相沉积	498
一、原理	498
二、装置	504
三、CVD 生长法	509
第二节 等离子体强化 CVD 法	528
一、原理	528
二、等离子体 CVD 装置	532
三、等离子体 CVD 生长法	534
第三节 有机金属化学气相沉积法	557
一、原理及特征	557
二、用 MOCVD 法制作薄膜	560
三、在器件上的应用	566
四、存在的问题及今后待研究的课题	569
参考文献	570

第七章 其它化学成膜方法

第一节 电镀	576
一、电镀原理	576
二、电镀种类	576
三、电镀设备	576
四、电镀前处理	577
五、单一金属电镀层	577
六、合金电镀层	578
七、多层电镀	578
八、复合电镀	579
九、水溶液彩色电镀	580
十、用水溶液电镀法制作金属箔	580
十一、镀制水溶液电镀不能制取的 镀层	580
第二节 电解	581
一、电解的原理	581
二、电解设备	581
三、单一金属镀层和合金镀层	582
四、硬镍镀层	582
五、电解复合镀层	583
六、非导体的电解镀层	583
第三节 阳极氧化	584
一、阳极氧化机理	584
二、阳极氧化膜的性质及用途	585
三、阳极氧化法	585
第四节 烧附法	588
一、有机金属化合物的合成	588
二、水金的制作方法	589
三、水金的成分	589
四、烧成	589
五、烧附膜的性质	589
第五节 朗缪尔法	590
一、膜层展开操作	590
二、叠积操作	591
三、各种朗缪尔膜的制作条件	592
参考文献	593

第八章 图形生长及再结晶技术

第一节 固相生长法	595
一、多晶晶粒长大	595
二、从非晶状态发生的晶体生长	596

第二节 液相生长法	597
一、激光退火	597
二、灯光退火	603
三、电子束退火	603
四、区熔法	604
参考文献	605

第九章 薄膜图形形成技术

第一节 超薄薄膜和超细结构	607
一、金属电子气理论	607
二、超薄薄膜	607
三、超细结构	607
第二节 光刻胶超细图形的加工	608
一、电子束制版	608
二、X 射线曝光制版	608
三、离子束曝光制版	608
第三节 掩模法-掩模的加工与保持	611
第四节 光刻制版技术	615
一、曝光掩模的制作	615
二、光刻胶一览表	620
三、光刻胶的制备工艺	624
四、湿法刻蚀	625

五、干法刻蚀	626
第五节 多层光刻工艺	633
一、三层工艺	633
二、无机光刻胶和双层工艺	634
三、用含硅光刻胶构成的双层工艺	635
四、由离子束构成的单层工艺	636
五、其它多层工艺	636
第六节 光刻胶的干式成像	640
一、光刻胶有掩模的等离子体刻蚀	640
二、光刻胶无掩模的等离子体刻蚀	641
三、由激态复合物激光促成的光致烧蚀分解	641
四、由电子束和紫外线促成的自显影	641
五、热显影	641
第七节 同步辐射——X 射线制版	642
第八节 微细加工技术	643
一、微细加工技术的现状	643
二、制版设备的比较	643
三、各种干法刻蚀的比较	648
四、预先成核法和复合加工法	651
五、在半导体器件中的应用	652
六、微细加工的限度	655
参考文献	659

第三篇 薄膜性能检测

第一章 膜厚检测

第一节 光学方法	663
一、多光束干涉法测定膜厚	663
二、位相差显微镜法	669
三、椭圆仪法	670
第二节 触针法	674
第三节 各种类型薄膜的膜厚测量	676
一、薄膜的厚度和结构	676
二、膜厚的测定方法	677
参考文献	686

第二章 薄膜的形貌及结构分析

第一节 组织和形貌	688
一、光学显微镜	688

二、电子显微镜	691
第二节 原子排布	696
一、衍射法概要	696
二、电子衍射	701
三、X 射线衍射	705
四、扩展 X 射线吸收精细结构分析	708
五、晶体学数据	710
第三节 薄膜晶体中的缺陷及杂质	735
一、电学评价法	735
二、光学评价法	738
三、X 射线、粒子束评价法	740
参考文献	743

第三章 薄膜成分分析

第一节 非破坏性分析	748
一、荧光 X 射线分析	748

二、电子探针 X 射线微区分析	749
三、带电粒子激发 X 射线分析	751
四、俄歇电子能谱分析	753
五、背散射分析	756
六、放射化学分析	759
七、电子谱化学分析	761
八、红外吸收,喇曼光谱分析	763
第二节 破坏性分析	765
一、二次离子质谱分析	765
二、低能离子散射分析	769
参考文献	771

第四章 薄膜的稳定性和可靠性

第一节 劣化过程	776
一、由结晶状态等细微结构变化而引 起的劣化	776
二、由膜界面的变化引起的劣化	778
三、和周围气氛反应引起的劣化	779
四、电迁移造成的破坏	780
五、杂质离子的影响	781
六、概率破坏	782
第二节 可靠性试验	782
一、电介质薄膜的可靠性	782
二、电阻薄膜的可靠性	785
参考文献	786

第一篇 薄膜基础

第一章 薄膜及其特性

说起薄膜的历史,要追溯到一千多年以前,距今已经过了漫长的岁月。据说,最初发明电池的阿拉伯人,已能利用他们制作的电池制取电镀金属膜。古时候,专门电镀的贵金属薄膜大都用于装饰品。

进入 7 世纪,人们已能从银溶液中使银析出,并在玻璃容器的表面形成银的薄膜。

此后不久,出现了大家都非常熟悉的金箔。金阁寺的墙壁等部位所贴的金薄膜,即金箔,都是用机械的方式加工而成的,但是其厚薄均匀一致,反映出当时手工操作的高超技艺,这种工艺技术一直传至今日。

18 世纪以后才从科学或物理学的角度研究薄膜。对薄膜进行正式的研究是从 19 世纪初开始的,直到 19 世纪中叶,电解法、化学反应法、真空蒸镀法(线爆发法)等相继问世,所谓固体薄膜(thin solid films)的制造技术才逐步形成。

进入 20 世纪以来,薄膜技术无论在学术上还是在实际应用中都取得了丰硕的成果(例如 20 世纪中叶形成的溅射镀膜技术)。其中特别应该指出的是下述三个方面。

第一是以防反射膜、干涉滤波器等为代表的光学薄膜的研究开发及其应用。这种薄膜在学术上有重要意义,同时,具有十分广泛的实用性,对此人们寄予了很大的希望。第二是在集成电路等电子工业中的应用。其中,从外延薄膜的生长这一结晶学角度看也具有显著的成果。特别是随着电路的小型化,薄膜实质的体积接近于零这一特点就显得更加重要了。当今,在称作 IC、LSI 的电路中,想找到没有薄膜的部分可以说是越来越困难了。第三是对材料科学的贡献。薄膜制备法本身属于非平衡过程,和通常的材料的热平衡合成制备法相比,所得材料的非平衡特征非常明显。虽然这种非平衡过程也有缺点,但可以制取普通相图中不存在的物质,而且,若在热平衡状态下,必须要求高温才能生成的物质,用这种方法就能比较容易地形成,这些都是很突出的优点。采用

这种方法已制取了若干种新材料,特别是正在实现着开发新物质的梦想。

第一节 薄膜的定义

在讨论薄膜之前,有必要先讨论一下薄膜的定义。虽然薄膜(thin film)这个词是完全自然出现的,与类似的词汇“涂层”(coating)、“层”(layer)、“箔”(foil)等有完全相同的意义,但有时其间又有些差别。然而,使用这些词的人却未必都已明确它们的物理概念。象“薄膜”这个概念,实际上是很复杂的,要下一个确切的定义是会有一定风险的。即使对于作者来说,今天在使用这个词时,头脑中的概念也不能说已完全清楚,下面只能就这一概念有重点地介绍几个方面。

首先,最本质的,也是应该强调的是薄膜这个词的宏观概念,也就是说,从第一种意义上讲,薄膜是两个几何学平行平面间所夹的物质。但同时还必须指出,薄膜又是现实中存在的物体。在现实存在的物体中,完全保持几何学平行平面的物体是不存在的。因此,实际上把现实的物体当成平行平面只能属于“看作”。这种所谓“看作”所容许的范围相当大,一般用目视法就可以判断。

后面还要详细谈到,薄膜多数是由一个个的原子,以无规则的方式射到平整表面上,并使其凝结而形成的。在薄膜形成的初期,由于原子的表面迁移(surface migration)、生核(nucleation)等,从微观上看所得到的物质多数为丘陵状的岛状结构(island structure)。即使在这种状态下如果从宏观上,“可看作”是各向同性和均匀的,这种物质即为薄膜。

其次,要讨论薄膜这个词中关于“薄”的问题。多“薄”的膜才算薄膜呢?通常是否可以把膜层无基片(substrate free)而能独立成形的厚度作为薄膜厚度的一个大致的标准!规定其厚度大约 $1\mu\text{m}$ 为宜。这一厚度也是采用常规方法所制薄膜膜厚的上限。随着大规模的、大容量的薄膜制作装置的逐步采用和

推广,有可能制取较厚的膜层,从而,薄膜厚度的上限也会随之而增加。现在,厚度为几十微米的膜层也称为薄膜。从日常生活角度看,几十微米也是非常薄的,这和薄膜这个词并无矛盾。将来对更厚的膜层(例如厚度增至几百微米),是否还按薄膜处理,尚有待进一步讨论。

最后是关于薄膜材料的问题。

对构成薄膜的物质,本来是没什么限制的。两块玻璃板之间所夹的空气层和肥皂泡与固体薄膜之间并无本质差别。但是,姑且不论在学术上有什么差别,就实际应用来说,气体和液体薄膜的实际应用目前尚不广泛,积累的数据和资料也不很充分,没有引起人们的足够重视,因此,现在一提到薄膜,一般都指的是固体薄膜。本书也仅针对固体薄膜进行论述。希望读者不要发生误解,以为不存在气体薄膜或液体薄膜,更不要以为这些薄膜没什么实用价值。空气轴承就是气体薄膜的具体应用。单分子层 Langmuir-Blodgett 薄膜可以为液体薄膜,是正在发展的具有广泛应用前景的薄膜;向列型液晶薄膜也是应用性很强的液体薄膜。分子生物学中的细胞薄膜,是一种具有生物活性介于液体和固体之间的胶体薄膜,……。人们对这些薄膜有着极大的兴趣。也许有一天,这些薄膜会在整个薄膜领域中起到举足轻重的作用。本书讨论的一些原则也许对于各种薄膜都有普遍的实用意义。

第二节 尺寸效应

在研究物性时,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。在粉末、微粒子等状态中也发现有这种效应。

对于薄膜来说,在厚度这一特定方向上,尺寸很小,只是微观可测的量,而且在厚度方向上由于表面、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。其中,显而易见的现象可列举如下:

- ①由于表面能的影响使熔点降低;
- ②干涉效应引起光的选择性透射和反射;
- ③表面上由于电子的非弹性散射使电导率发生变化;
- ④平面磁各向异性的产生;
- ⑤表面能级的产生;
- ⑥由于量子尺寸效应引起输运现象的变化等。

下面将针对上述各项,就一些基本问题分别加

以叙述。

一、熔点降低

在此暂不谈薄膜,而考虑半径为 r 的固体球。将此球与其外侧相(在此考虑为液体)之间的界面能考虑在内,求块体(bulk)材料熔点 T_m 和上述球熔点 T_s 之间的关系。

设:固-液相间的界面能为	σ
固体的熔解热为	L
熔解过程中熵的变化	ΔS
固体的密度为	ρ

当质量为 dW 的物质熔化变为液体,球的表面积产生 dA 的变化,其热力学平衡关系式如下:

$$LdW - T_s \Delta S dW - \sigma dA = 0 \quad (1-1-1)$$

对于体块材料,则

$$LdW - T_m \Delta S dW = 0 \quad (1-1-2)$$

将 $\Delta S = L/T_m$, $dA/dW = 2/\rho r$ 代入式(1-1-1)和式(1-2-2)中,得

$$\frac{T_m - T_s}{T_m} = \frac{2\sigma}{\rho L r} > 0 \quad (1-1-3)$$

由此可见, $T_m > T_s$, 而且式(1-1-3)还表明,半径越小 T_s 越低。

以 Pb 为例, $\sigma = 33 \text{ erg/cm}^2$, $L = 1.1 \text{ kcal/mol}$, $\rho = 11.3 \text{ g/cm}^3$, 把这些数据代入式(1-1-3), 计算得当 $r = 10^{-7} \text{ cm}$ 时, $T_m - T_s = 150 \text{ K}$; $r = 10^{-6} \text{ cm}$ 时, $T_m - T_s = 15 \text{ K}$ 。迄今所做的计算都是根据一个基本假设,即所说的微球是在液相中产生的状态,若在薄膜形成过程中实现这种状态是异常困难的,尽管如此,仍有所谓薄膜越薄熔点越低的定性结果,由此可以认证熔点降低的论断①。

二、干涉效应

从历史上看,在与薄膜尺寸效应相关的性质中,研究最久的性质是薄膜对光的干涉效应。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非涅耳公式进行推导和计算。但是,要考虑薄膜内部的多重反射效应,其计算结果是相当复杂的,下面以实用意义很大的由单层透明薄膜和透明基片组成的系统为例,给出垂直入射时反射率的公式,这是研究更复杂系统的基础。透射率可由反射率直接计算,在此从略。

① 更详细的计算请参阅 D. Turnbull, J. Chem. Phys. 17(1949) 71; J. Appl. Phys. 21(1950) 1022; M. Takagi, J. Phys. Soc. Japan 9(1954) 359, 11(1956) 396 等文献。

假设:

空气的折射率	$n_0 (=1)$
单层膜的折射率	n
单层膜的膜厚	d
基片的折射率	n_s
空气-薄膜交界面的振幅反射率	r_1
空气-薄膜交界面的振幅透射率	t_1
薄膜-基片交界面的振幅反射率	r_2
薄膜-基片交界面的振幅透射率	t_2
薄膜内光的位相变化	δ

又设所考虑的系统总的振幅反射率为 r , 位相变化为 Δ , 能量反射率为 R , 则对波长为 λ 的光有

$$\delta = 4\pi nd/\lambda \quad (1-1-4)$$

同时有

$$re^{i\Delta} = \frac{r_1 + r_2 e^{i\delta}}{1 + r_1 r_2 e^{-i\delta}} \quad (1-1-5)$$

由上式可导出系统对特定波长 λ 的光的反射率

R ,

$R =$

$$\frac{(n^2 + n_0^2)(n^2 + n_s^2) - 4n_0 n_s n^2 - (n^2 - n_0^2)(n^2 - n_s^2)\cos\delta}{(n^2 + n_0^2)(n^2 + n_s^2) + 4n_0 n_s n^2 + (n^2 - n_0^2)(n^2 - n_s^2)\cos\delta} \quad (1-1-6)$$

在特定条件下, 若满足 $\cos\delta = -1$, 即 $\delta = (2m + 1)\pi$ (m 为整数), 由此即可确定薄膜的厚度。

由于有

$$\frac{4\pi nd}{\lambda} = (2m + 1)\pi$$

$$\text{故} \quad nd = \frac{\lambda}{4} + m \frac{\lambda}{2} \quad (1-1-7)$$

在此条件下, 计算得到的 R 为

$$R = \frac{(n^2 - n_s)^2}{(n^2 + n_s)^2} \quad (1-1-8)$$

上式中, 若使

$$R = 0$$

则要求

$$n^2 = n_s \quad (1-1-9)$$

如果式(1-1-7)、式(1-1-9)的条件得到满足, 有 $R = 0$, 即反射完全不发生。式(1-1-9)称为反射停止条件。

在计算多层膜的反射率时, 首先利用式(1-1-5)计算靠基片最近的第一层薄膜和基片所组成系统的反射率。不过所用的 r_1 是第一层和与之紧接着的第二层间的反射率。如此求出的反射率视为新基片的

反射率, 再计算由此新基片和第二层薄膜所组成的系统的反射率, 这种计算过程依次进行, 就能计算多层膜的反射率。

三、表面散射

研究薄膜表面会对电子输运现象产生什么影响, 其中最完整的理论是 Sondheimer 建立的。下面将叙述关于表面以及尺寸效应影响电导的有关结果^①。

作为基本出发点, 是把和表面相碰撞的电子的“记忆丧失现象”以边界条件的形式加以考虑。和表面相碰撞的电子, 对碰撞前飞行轨迹记忆的丧失和受到非弹性散射是相互等价的。

Sondheimer 假定, 在和表面相碰撞的电子中, 发生弹性碰撞的几率为 p ($0 \leq p \leq 1$), 发生非弹性碰撞的几率为 $(1-p)$ 。 p 也称为镜面反射参数 (specularity parameter)。仅需在这种边界条件下, 求解关于电子分布的波耳兹曼方程, 并计算出分布函数。但是, 这种处理方法只适用于线性响应范围, 即欧姆定律成立的范围。而且, 电子散射的弛豫时间取一定的值 τ 。电场方向在膜表面之内, 并取电场的方向为 x 方向, 与膜表面垂直的方向为 z 方向, 分布函数 $f(z, v_x)$ 很容易计算, 其中 v_x 是速度在 x 方向的分量。

在上述条件下, x 方向的电流密度 j_x 和分布函数之间的关系由下式给出

$$j_x = 2e \left(\frac{m}{h} \right)^3 \int_v v_x f dv \quad (1-1-10)$$

式中, e 为电子电量; m 为电子质量; h 为普朗克常数。

积分范围是在速度空间的全部体积内进行。

由式(1-1-10)给出的 $j_x(z)$ 在膜厚方向的平均值 $\bar{j}$ 和电场的关系, 求得薄膜的电导率 σ 有如下关

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3k(1-p)}{2} \int_0^\infty \left(\frac{1}{s^3} - \frac{k^2}{s^5} \right) \frac{1 - e^{-s}}{1 - pe^{-s}} ds, \quad (1-1-11)$$

式中, $k = d/l_\infty$, d 为膜厚, l_∞ 为膜厚 ∞ 情况下电子的平均自由程; σ_∞ 为膜厚 ∞ 情况下的电导率, 实际上, 多数情况下取膜厚为几千埃以上的薄膜的电导率。

式(1-1-11)在 $k \gg 1$ 的条件下可近似为

① 详细的结果请参阅 E. H. Sondheimer, Adv. Phys. 1 (1952) 1。

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = 1 - \frac{3(1-p)}{8k} = 1 - \frac{3(1-p)l_{\infty}}{8d} \quad (1-1-12)$$

即, σ 和 $1/d$ 之间可用直线关系近似。在这里 $p \neq 1$ 是至关重要的, 表面散射的效果完全反映在 p 中。这种效果也能从电阻温度系数、霍尔系数、热电能、电流磁场效应等反映出来。

四、平面磁化单轴磁各向异性

铁磁性体薄膜内部的磁化方向, 一般都位于膜面之内。而且, 在膜面内都有一个确定的磁化方向。这种性质称为平面磁化单轴磁各向异性。

这种平面磁化产生的原因, 是由于退磁场引起的静磁能。

设自发磁化的大小为 I_s , 其方向与表面的夹角为 θ , 则退磁场 H_d 可由下式给出

$$H_d = I_s \sin \theta \quad (1-1-13)$$

由式(1-1-13)的退磁场产生的静磁能 E_s 为

$$E_s = \frac{\mu_0}{2} H_d^2 = \frac{\mu_0}{2} I_s^2 \sin^2 \theta \quad (1-1-14)$$

由于 $\theta = 0$ 时 E_s 最小, $\theta = \pi/2$ 时 E_s 最大, 所以位于膜面之内的自发磁化是稳定的状态。

另外, 易磁化轴指向某一方向的原因, 一般认为是由薄膜内晶粒的形状、内应力、磁致伸缩、以及沉积过程中磁场等因素的影响所引起的。

薄膜中的磁畴不能完全是单一的, 往往会分成若干个磁畴。在磁畴与磁畴相交界的磁畴壁中, 磁壁会渐渐地翻转。如果薄膜的厚度小, 这种翻转也会在膜面内发生, 这种磁畴壁称为奈尔畴壁(Neel wall); 如果膜层很厚, 磁化翻转会在与膜面垂直的面内发生, 这种磁畴壁称为布洛赫畴壁(Bloch wall)。

五、表面能级

在固体的表面, 原子周期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, 把表面考虑在内的电子波函数已由 Tamm 和 shockley 等计算出。

下面介绍这种计算方法的要点。在固体内部, 描写电子态的波函数是周期性波函数, 而在固体外侧, 电子态的波函数是呈指数衰减的, 使这两个波函数平滑连接所得到的函数即为表面电子态波函数。这时, 对该波函数就会产生新的约束条件, 因此, 在完全按周期性条件求解所产生的能隙中会出现几个电子态能级, 这种电子态能级称为表面能级。在表面电子波函数的计算中, 有用紧束缚(tight binding)近似法得到的表面能级, 称为 Tamm 能级, 它和悬挂键(dangling bond)相对应。用自由电子近似得到的表面

能级称为 shockley 能级。

表面态的数目和表面原子的数目具有同一数量级, 象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。特别是在半导体等载流子少的物质中, 会产生很大的影响。

六、量子尺寸效应

传导电子的德布罗意波长, 在普通金属中是几个埃, 在金属铋(Bi)中为几百埃。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的数值。由此会对电子的输运现象产生影响, 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)。

取 x, y 轴在薄膜面内, 取 z 轴与膜面垂直, 薄膜的长度和宽度为 l_x, l_y , 厚度为 d 。可把这种薄膜看成是对电子起束缚作用的扁平的盒子形态, 此盒中电子的波函数为

$$\psi = \left(\frac{2}{V}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi z}{d}\right) \exp i(k_x x + k_y y) \quad (1-1-15)$$

$$E = E_0 n^2 + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m} \quad (1-1-16)$$

式中 $E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2md^2}$, $K_{x,y} = \frac{2\pi}{l_{x,y}} n_{x,y}$; $\hbar$ 为普朗克常数除以 2π ; m 为电子质量; $n = 1, 2, 3, \dots$; $n_{x,y} = \pm 1, \pm 2, \dots$ 。

当 n_x, n_y 确定时, 电子的能量取由 n 决定的分立值, 即能带中出现亚能带。特别是膜厚 d 较小时, 能带的交叠消失, 产生能隙。

第三节 结构和缺陷

下面介绍薄膜的结构特征。对薄膜结构的研究也发生过变迁。当薄膜的制造方法是以真空蒸镀法占主导地位时, 有关薄膜的结构和缺陷的研究多数是针对薄膜生成的最初阶段, 包括成核及其后来的生长、凝结过程等, 这些过程能清楚地观测到, 因此, 研究工作大部分是针对很薄的薄膜。

随着薄膜的应用从电子部件向装饰、刀具等大面积物体的推广, 在薄膜制作方法中广泛采用 PVD 法, 无机化合物薄膜材料也得到应用。随着膜层厚度的增加, 对薄膜结构研究的重点已转移到研究薄膜的结构和摩擦学物性之间的关系。就薄膜的结晶学结构和宏观的(仍属于电子显微镜观察的范围内)形态而论, 上述摩擦学物性和后者的关系更大, 因此, 研究中心也已经转移到表面形貌(morphology)、晶构的观察方面。