

超大规模集成电路 微细加工技术

[日] 财团法人 半导体研究振兴会 编

国防工业出版社

超大规模集成电路 微细加工技术

〔日〕财团法人

半导体研究振兴会 编

高存贞 崔炳俊 潘福美
杨东浩 胡国元 黄印权 译

国防工业出版社

内 容 简 介

本书以超大规模集成电路中的微细加工技术为主要内容,叙述了光致抗蚀剂及电子束抗蚀剂的材料及其物理化学性质;光掩模技术;光、电子束、X射线刻蚀技术;位置控制技术;离子腐蚀、干腐蚀技术;氟化碳体系化合物的性质及制法;离子镀膜的基础及应用;等离子体表面处理及薄膜生成等。

本书可供有关半导体专业工程技术人员和研究人员参考,也可供有关大专院校师生参考。

超LSI技術図微細加工
財団法人 半導体研究振興会 編
工業調査会 発行
超大规模集成电路微细加工技术

〔日〕財団法人 半導体研究振興会 編
高存貞 崔炳俊 潘福美 译
杨东浩 胡国元 黄印权

国防工業出版社 出版
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
国防工业出版社印刷厂印装

787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张15 $\frac{3}{8}$ 348千字
1981年4月第一版 1981年4月第一次印刷 印数: 0,001—3,000册
统一书号: 15034·2096 定价: 1.60元

译者的话

近二十年来,我国半导体工业从无到有获得了较快的发展,目前,正逐步向大规模集成电路和超大规模集成电路迈进。为赶超世界先进水平,加快四个现代化的步伐,适应我国半导体工业发展的需要,我们组织翻译了本书。其内容主要有:抗蚀剂材料及其物理化学性质;掩模问题;光、电子束及X射线刻蚀;精密位置控制;干法腐蚀及氟化碳体系化合物;离子镀膜;等离子体表面处理及薄膜生长等。本书的主要特点是从基础科学技术上对制作超大规模集成电路的最新工艺和材料作了比较深入地探讨,并提出了一些独立见解。因而对从事半导体专业的科研、生产、教学人员有较大参考价值。

全书共分十二章,其中,原序、第二、第九章由高存贞同志译,第一章由崔炳俊同志译,第六、第十一、第十二章由潘福美同志译,第八、第十章由杨东浩同志译,第四、第五章由胡国元同志译,第三、第七章由黄印权同志译。全部译文承蒙黄敞先生审阅。在翻译过程中,为了突出重点,我们删去了每章后面的讨论部分,对原书中的漏、误之处做了改正。由于我们水平有限,翻译中不可避免地会出现一些缺点错误,请广大读者批评指正。

原 序 (一)

日本半导体工业，特别是被称为中枢的集成电路，每年都有迅速的发展，并逐渐进入了世界各国的市场。这对于十分缺乏资源的日本来讲，更增添了把半导体工业作为国家生命线的期望。不过最近在美国发生了抵制日本半导体产品的抗货运动。面临这种情况，深感不得不重新讨论至今支持着日本半导体工业发展的技术体制。美国对他们所研制的产品迅速地加以改进，正在成功地大量生产更便宜、更优质的产品，并不断提高技术水平。在此情况下，不能不使要以完全相同的半导体产品继续挤入美国市场的日本感到震惊和不愉快。当然，有人辩解说日本这种现状，是由于十分缺乏资源的缘故，这不是没有道理的。因此应当抓住美国最近的动向，严肃认真地检查一下日本半导体工业界的状况。

为此，日本必须在一贯进行基础研究和应用研究的基础上，艰苦地建立起能够独立进行创造性研究的科研体制。也只有基于这种独创性，将未知的各个领域一个一个地切实探讨清楚，并继续保持与生产相结合的老实态度，这样才能建成受其他国家尊重的半导体工业。

现在，半导体工业是日本的重要工业。在广泛进行世界学术交流的今天，独立预测未来的工作做的还很少，但是为了从追随外国的状态下摆脱出来，使半导体部门的国内研究人员和从事最尖端科学技术研究的人员在一起，进行反复讨论，独立地看准将来的发展方向却显得更加重要了。日本半导体研究振兴会就是以研究独创性成果为主要任务的。它在有关部门的支持下，已成为联系基础研究和应用研究的中间科学技术研究所的中心；在有关学会的协助下，聘请这方面的权威人士为讲师，不断举行半导体专业讲习会，到今年已有十五年的历史了。本书是一部半导体研究丛书，它广泛收集整理了这个时期的演讲报告及与会者热烈讨论的结果。它的特点是，以半导体工程各领域新兴而又独特的东西为主题，从基础科学技术上对问题作了广泛深入的探讨，而不是表面罗列许多时髦的东西。

去、今两年的半导体专业讲习会，把问题集中在对大规模集成(LSI)技术现状的认识和对未来发展方向判断方面，从微细加工和电路设计两个方面进行了深入的讨论。因此，连续出版了半导体研究十四卷——“超LSI技术-1微细加工”和十五卷——“超LSI技术-2电路设计”。这是两部内容丰富，水平很高的专业书，但也能被从事其他各个领域科学研究和技术工作的人们所看懂。在内容安排上是由浅入深的。

在第十四卷中，各位讲师从各种观点论述了称之为LSI生命线的微细加工技术的现状和未来，其内容包括：抗蚀剂材料及其物理化学性质，掩模问题，光、电子束及X射线刻蚀，精密位置控制及取代湿式腐蚀的干腐蚀等。本书揭示出以物理、化学、电学为基础的半导体工业，正向着包括高分子工业、金属工业、光学、真空技术、精密机械等综合科学的方向发展；同时也揭示出对各个领域的进一步研究和各领域更紧密的结合，是今后半导体工业发展中的极其重要的问题。各位讲师和科学界及有关厂家的名流在一起对本书作了广泛深入的研究。我们坚信这种讨论对于把握LSI微细加工技术的现状及进一步微细化

的“超 LSI”发展方面，将起重大作用。本书的另一个特点是，聘请平素被认为与半导体工业最尖端技术的研究人员在一起开展广泛的讨论，共同探讨了半导体工业这门综合性科学的发展方向。

虽然日本的现状是到处充满了翻译外国书籍及说明书，但不能说没有能力出版这类有确实意义的科技书籍。半导体研究一~十二卷是在文化部协助下出版的。本书是半导体研究振兴会自己单独出版半导体研究丛书中的第二卷。如果能有本书，同时再参照以前出版的各卷来读，将会有更大的收益。本书是日本自己写的真正有权威的划时代著作，被夸耀为有先见之明，现在出版了，但愿此书能够代表日本工业界和学术界的共同成果。

电气学会半导体器件常设专门委员会委员长

固体元件会议运营委员长

东北大学教授、财团法人半导体研究振兴会常务理事、研究所所长

西沢潤一

原 序 (二)

对日本半导体器件和集成电路的发展来讲,令人担心的是在制造工艺和制造设备方面,对外国的依赖太强。

例如,在光刻蚀中所使用的光致抗蚀剂,虽然它是关键性的材料,但在很大程度上日本只是研究如何很好地使用进口的光致抗蚀剂来制造性能良好的器件及集成电路,而不是以同样的力量来研究光致抗蚀剂本身的问题,对这种研究方法我们早就感觉有问题了。

最近,随着电子束抗蚀剂的研制,开始有组织地对抗蚀剂本身的问题进行研究。这种研究才是真正有意义的,它是独立自主地进行技术研究的可喜开端。

本书所提出的抗蚀剂及刻蚀等微细加工技术,都是基于这种想法的,它是致力于自己的技术在雄厚的基础上迅速成长起来,而不是把外国的技术贴上“独创”的标签。

电子通信学会半导体晶体管研究专门委员会委员长

应用物理学会薄膜表面物理分科会干事长

菅野卓雄

原 序 (三)

近代半导体器件的历史是从发明晶体管开端的。在晶体管阶段，还仅仅停留在电子器件固体化所产生的优点上，自从发明了集成电路才进入了新的阶段。

由于电子设备的设计，制造和测试不再以电阻、电容、晶体管为单位，而是以电路为单位，所以必须努力提高半导体集成电路的性能及可靠性，降低其成本。

因此，集成度越高，它的优点也越大。在以往十五年中集成度每年提高一倍。

大规模集成电路已经受到了以光来形成图形的极限。为了突破这种极限，电子束及X射线引起了人们的重视。现在各研究所都在开展采用上述新技术的超大规模集成电路的研究。

本届讲习会的确是把重点放在了这方面，从抗蚀剂到电子束、X射线、干腐蚀等方面，都深入地从本质上提出了问题，而且对以往的预测和规划的作用给予了很高的评价。

我一贯主张超大规模集成电路的研究应当是正统的。我认为这样才可以占据超大规模集成电路这个新领域。希望大家共同将这种研究继续下去。

超 LSI 技术研究组合 共同研究所所长

垂井康夫

目 录

第一章 光致抗蚀剂、电子束抗蚀剂的物理化学

1.1	激活能的重要性	1
1.2	光和物质的相互作用——激发态的产生	1
1.3	光致抗蚀剂和增感剂的电子态	4
1.4	激发态中的化学反应	11
1.5	增感以及分子之间能量的迁移	17
1.6	放射线及其与物质的相互作用	19
1.7	光致抗蚀剂和电子束、X射线抗蚀剂之间的不同点和相似点	24
1.8	结束语	27
第一章附表目录		29

第二章 最近微细加工用的光致抗蚀剂材料

2.1	光致抗蚀剂工艺概况	37
2.2	负型光致抗蚀剂	40
2.3	正型光致抗蚀剂	50

第三章 光 掩 模

3.1	前言	56
3.2	掩模制作工艺的种类与选择	57
3.3	原图数据的产生	61
3.4	图形的发生	65
3.5	掩模图形的形成	67
3.6	测量技术	71
3.7	特殊的光掩模制作技术	76
3.8	结束语	80

第四章 光刻蚀技术

4.1	前言	81
4.2	图形形成技术	81
4.3	位置对准技术	89
4.4	测量技术	92
4.5	结束语	94

第五章 电子束刻蚀技术

5.1	前言	96
-----	----------	----

5.2	电子束抗蚀剂	96
5.3	电子束刻蚀	104
5.4	结束语	111

第六章 X 射线刻蚀

6.1	前言	114
6.2	形成微细图形所需要的刻蚀技术	114
6.3	曝光系统的结构	115
6.4	X 射线源	117
6.5	掩模	122
6.6	抗蚀剂	126
6.7	图形位置的对准	130
6.8	曝光装置和曝光图形的实例及其讨论	131
6.9	在器件上的应用	132
6.10	X 射线曝光的利弊	133
6.11	结束语	135

第七章 位置控制

7.1	前言	137
7.2	定位机构	137
7.3	所需精度与驱动速度	139
7.4	定位机构的种类和设计条件	142
7.5	检测机构与控制机构	145

第八章 离子腐蚀

8.1	前言	148
8.2	离子腐蚀	148
8.3	等离子腐蚀	153
8.4	各种腐蚀方法的比较	161
8.5	干腐蚀种类	162
8.6	结束语	163

第九章 氟化碳系化合物的性质、制造方法及反应性

9.1	前言	164
9.2	氟化学及其工业系统	164
9.3	氟及氟化物的特性	165
9.4	氟化碳的性质	166
9.5	氟化碳的制造方法和精制方法	177
9.6	反应性	180
9.7	结束语	185

第十章 干 腐 蚀

10.1	前言	188
------	----------	-----

10.2	反应溅射腐蚀的基本特性	189
10.3	腐蚀材料与腐蚀剂的关系	191
10.4	样品温度上升与光致抗蚀剂	193
10.5	实用化的课题	194

第十一章 离子镀膜基础与应用

11.1	前言	196
11.2	离子镀膜	196
11.3	离子镀膜法形成的膜的结构	200
11.4	反应性离子镀膜	204
11.5	高真空离子镀膜	212
11.6	展望未来	215

第十二章 等离子体用于表面处理和薄膜生长

12.1	引言	216
12.2	等离子体的状态和性质	216
12.3	等离子体的产生和在表面处理方面的应用	218
12.4	用非平衡等离子体处理固体表面	219
12.5	用等离子体 CVD 生成薄膜	227
12.6	用等离子体熔射进行表面涂覆	233
12.7	结束语	234

第一章 光致抗蚀剂、电子束抗蚀剂的物理化学

津田 穰●

1.1 激活能的重要性

人们希望光致抗蚀剂在未曝光时全然不起化学变化而只在曝光后发生化学反应，从而不溶于显影液（负型）或溶于显影液（正型）。对于电子束抗蚀剂或X射线抗蚀剂而言，情况也完全相同。要弄清什么原因引起这种差别，是本章的目的。由此就可以具体地了解在使用上许多问题，从而可望抓住解决问题的关键。

化学反应速度由速度常数 k 的大小决定， k 与时间无关。设激活能为 E_A ，则 k 可用式（1.1）来表示：

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (1.1)$$

由此可见，要想使得到的抗蚀剂具有我们所希望的性质，就要使其不曝光时的状态，即基态的 E_A 大，而曝光后的状态，即激发态的 E_A 小。

基态●是指物质最稳定的存在状态，它是唯一的，而激发态●却有无限个。激活能 E_A 是物质起化学反应所需要的最小能量，而这个能量随电子状态不同而不同。

为了从理论上求出激活能，需要求出绝热势能曲面。做为一例，在图1.1中表示了氧分子 O_2 的绝热势能曲面●，而这个曲面常常被用来讨论最近半导体工业中的氧等离子体⁽⁸⁹⁾。绝热势能是在确定了构成分子的原子核间距的基础上（把它叫做核配置），解出关于构成分子的所有电子坐标的薛定谔方程，而做为本征值求得。图1.1就是基于这样的计算得到的。

1.2 光和物质的相互作用——激发态的产生

首先考虑一下由光吸收引起的激发态的产生。虽然物质和光相互作用的一般理论可在量子力学教科书中找到，但是为了以后叙述的方便，在这里仍摘要概述。

先把我们所考虑的分子的哈密顿算子写成 $H_{\phi\tau}$ ，解出本征值方程

$$H_{\phi\tau}|a\rangle = E_a|a\rangle \quad (1.2)$$

其中 E_a 为分子的本征能量， $|a\rangle$ 为对于 E_a 的特征函数（态函数）。其次把光场的哈密顿

● 千叶大学药学部药品物理化学教研室。

● 这些均指分子的电子态。因此所说的激发态是电子激发态。

● 由于氧为二原子分子，只要确定核间距 R 就可确定分子的形状。把确定分子形状的自由度叫做振动自由度。由 N 个原子组成的分子中，其振动自由度为 $3N - 6$ 。特别是在线性分子中则成为 $3N - 5$ 。因此在 O_2 的情况下自由度为1。由于绝热势能曲面是对所有核间距（在绝热近似下）求出的分子振动运动的势能，因而横轴有 $(3N - 6)$ 个，其中每一个对应着一个振动自由度，纵轴则表示势能。在 O_2 的情况下，横轴只有一个，用曲线就能表示。

算子写成 H_{λ} , 同样解出本征值方程

$$H_{\lambda}|n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle = \sum_{\lambda} n_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda} |n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle \quad (1.3)$$

其中, $n_{\lambda} \hbar \omega_{\lambda}$ 为由 λ 所规定的 n_{λ} 个光子的能量; $|n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle$ 为光场态函数。若将分子放入光场, 则由于分子是电子、原子核等带电粒子的集合体, 而光是波动电场和波动磁场, 因而电子和原子核当然受力。表示受这个力作用而产生的能量的算子, 称做相互作用的哈密顿算子, 记为 V 。因此, 光照到分子时的全哈密顿算子 H 就变为

$$H = H_{\text{分子}} + H_{\lambda} + V \quad (1.4)$$

由于这时分子吸收光或释放出光, 因而态函数 $|\Psi\rangle$ 随时间而变化。也就是

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} = H |\Psi\rangle \quad (1.5)$$

$|\Psi\rangle$ 表示把分子放在光场时包括分子和

光在内的整体状态, 而它不同于 (1.2) 式的解, 也不同于 (1.3) 式的解, 因而利用 (1.2) 式和 (1.3) 式的解可以构成全系统, 将 $|\Psi\rangle$ 按 $|a\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle$ 展开之。则 $|a\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle$ 表示分子具有本征值能量 E_a 而在光场中分别存在着 n_1 个, n_2 个, $\dots, n_{\lambda}$ 个, $\dots$ 由 λ 所规定的 (λ 规定光子能量大小 $\hbar \omega_{\lambda}$ 、电场波动方向、光的行进方向) 光子状态。我们认为当分子受光照射时, 从实验上能够确定是否引起了光吸收, 并且可以确定在这时分子的状态 $|a\rangle$ 是激发态还是基态。那么, 可以认为从实验上观察到的状态正是 $|a\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle$ 所描述状态中的一种。这时如果 $|a\rangle$ 的状态不同于光照之前的基态, 那么光场就变成 $|n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots, n_{k-1}, \dots\rangle$, 它表示分子吸收了一个由 k 所规定的光子而变成了激发态。根据朝永的论述, “一个量子态又能够部分地处于别的状态。也就是系统处在状态 Ψ 时, 一般地来说, 它部分地又处于别的状态 Ψ' , 这时系统处于 Ψ' 状态的几率由

$$P = \left| \int \Psi \Psi'^* dg \right|^2 \quad (1.6)$$

给出。其中 Ψ 和 Ψ' 为归一化状态^[2]。现在假定 Ψ 为 $|\Psi\rangle$, Ψ' 为由 $|a\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle$ 所描述状态的一种, 而光只照射一定时间 t 时, 我们能够从实验上发现分子吸收由 k 所规定的光子而跃迁到激发态 $|b\rangle$, 其几率为用全系统 $|a\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots\rangle$ 展开 $|\Psi\rangle$ 时的一项 $c_f(t) |b\rangle |n_1, n_2, \dots, n_{\lambda}, \dots, n_{k-1}, \dots\rangle$ 中展开系数的平方 $|c_f(t)|^2$ 。对于这一点, 由 (1.6) 式就立刻可以明白。

其次, 为使光照射能够形成我们所希望的特定的激发态分子, 就要知道 $|c_f(t)|^2$ 的具体形式。但是, 当相互作用 V 不太大因而可以利用微扰论, 又相互作用时间不太长因而

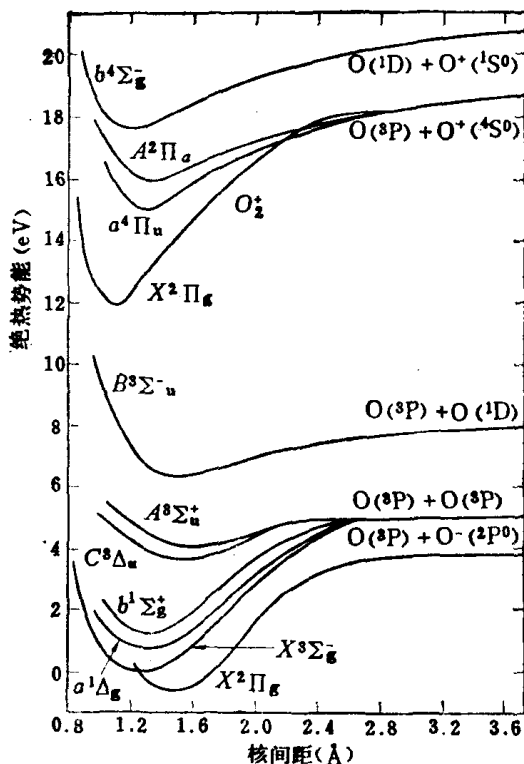


图1.1 氧分子的绝热势能曲线

$c_f(t)$ 与 $c_f(0)$ 差别不大时, 利用(1.5)式可以得到

$$|c_f(t)|^2 = |\langle f|V|i \rangle|^2 \left(\frac{2\sin(\omega_{fi}t/2)}{\hbar\omega_{fi}} \right)^2 \quad (1.7)$$

在这里 i 表示起始态, 即引起跃迁以前的状态, f 表示终态, 即跃迁结果产生的状态。此外, $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$, 这是跃迁前后 (包括分子和光场的) 状态能量之差。若把(1.7)式的后项画在坐标上, 则如图 1.3 所示。由此可见, $|c_f(t)|^2$ 仅在 $E_f - E_i = 0$ 成立时大, 除此以外的情况下几乎都可以忽略不计。也就是说, 仅在符合能量守恒定律时才引起光的吸收。由此可见, 被吸收的光子能量等于分子的激发态和基态能量之差。

要讨论(1.7)式中的前项, 就要确定 V 的具体形式。但是, 如果只考虑一个分子吸收一个光子而跃迁到激发态的情况, 并考虑光的波长有数千埃, 它远大于具有几埃至几十埃大小的分子, 则有^[4]

$$|\langle f|V|i \rangle|^2 = K n_k |\langle b | \sum_j e \vec{Y}_j | c \rangle|^2 (E_b - E_c)^2 \quad (1.7)'$$

其中 K 为常数, b, c 分别表示分子的激发态和基态。 $E_b - E_c$ 为分子的两种状态能量之差, 如前所述, 它等于由 k 所规定的光子的能量。 e 为电子电荷, $\vec{Y}_j$ 为构成分子的电子 j 的位置矢量, $\sum_j e \vec{Y}_j$ 为电子全体所产生的电偶极矩。把用跃迁前后分子的态函数限定的积分 $\langle b | \sum_j e \vec{Y}_j | c \rangle$ 叫做跃迁矩。由(1.7)式和(1.7)'式可知, 当照射了具有等于分子的激发态

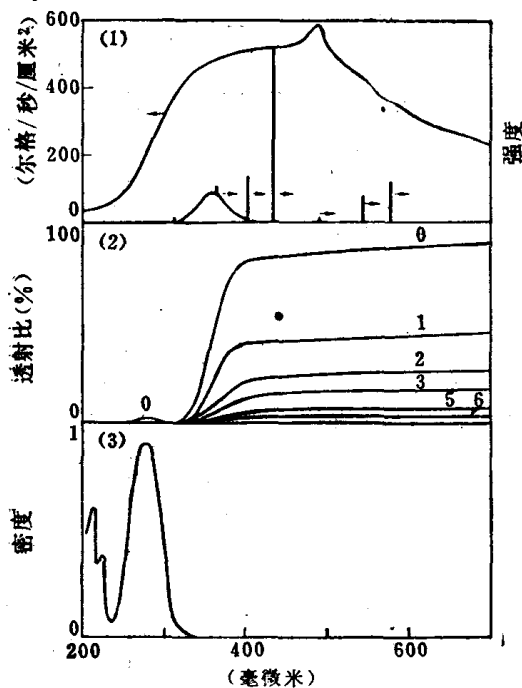


图 1.2 决定光致抗蚀剂感度的主要因素

《1》光源的光谱

左边纵轴: 氙气灯 (没有校正分光器的特性)

右边纵轴: 化学灯 (东芝 FL-20BL, 校正了分光器特性以及其它一切的绝对光谱)

《2》柯达步进牌 N2 的光透射系数光谱。数字表示步进级数。

0 级为基底聚酯薄膜 (含有半透明滤光板薄膜)

《3》聚乙烯肉桂酸树脂的吸收光谱各图的横轴相同。

$|b\rangle$ 和基态 $|c\rangle$ 能量之差的光子时, 只要 $\langle b | \sum_j e \vec{Y}_j | c \rangle$ 不为零, 就引起光的吸收, 激发态分子的生成量与入射光子的数量和跃迁矩的平方成正比。若解出 (1.2) 式, 知道了 $|b\rangle, |c\rangle$, 就能够容易地求出跃迁矩, 这一点留待后边再谈。

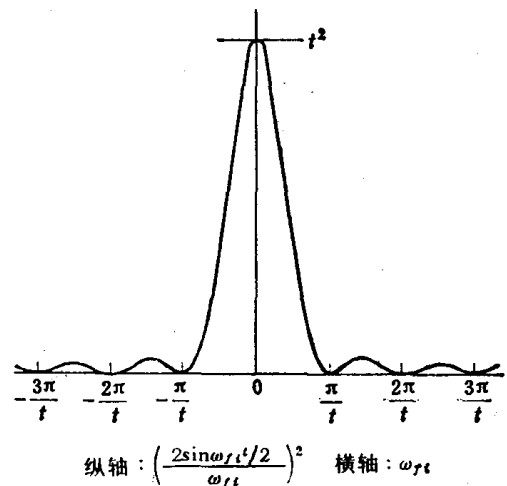


图 1.3 光吸收中能量守恒定律的成立

要想以上述理论为基础讨论关于光致抗蚀剂的感度,首先要具备关于光源的光谱、掩模的光透射系数光谱、光致抗蚀剂感光基的吸收光谱方面的详细知识,要对它们进行综合分析。图 1.2 表示对它们进行的测量结果的一例^[6]。若使这三个光谱一致起来,就能够使 (1.7)' 式的 n_k 值增大。除此而外的因素都关系到抗蚀剂的电子态函数和电子态能量。因此,下面考虑一下这些问题。

1.3 光致抗蚀剂和增感剂的电子态

1.3.1 绪 论

如果解出 (1.2) 式并求出光致抗蚀剂和增感剂的态函数,就可以解释吸收光谱的性质、吸收强度,并能够估计在基态的平衡核配置下激发态中的化学反应性等。图 1.4 表明按普尔曼^[8]的总结解出 (1.2) 式能够得到的各种资料。今天已经发明了比画这个图时更多种多样的测量方法,也提高了为解释这些测试方法所需要的计算近似,因而能够得到的资料更丰富,可靠性更高。

要解出 (1.2) 式,就先要分开电子运动和核运动〔玻恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer)〕

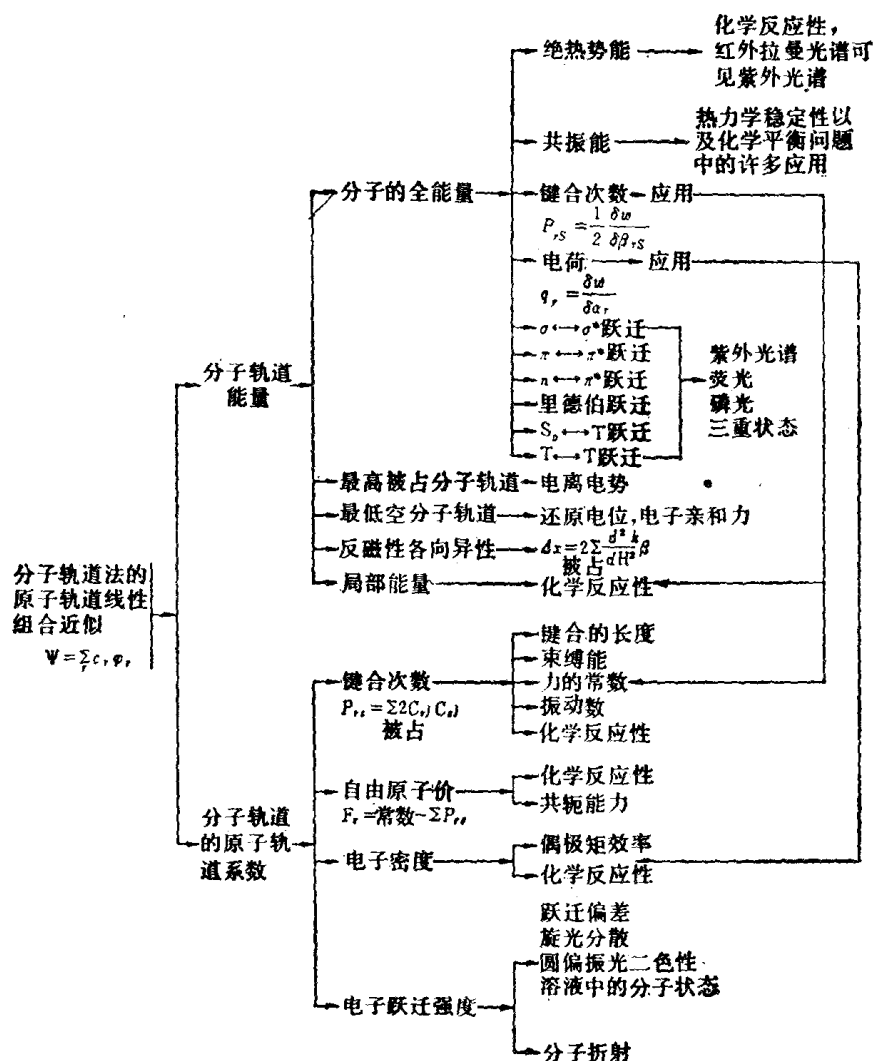


图1.4 计算电子态所得到的各种资料

近似)。关于这一点,只要想到即使最轻的原子核-质子的重量也有电子的 1800 倍以上,就能够直观地看出做这种近似是应该的。关于更详细的内容,请参看参考文献[3], [7]。这样,由于核运动是相对地、很缓慢的,所以,可以认为核对于电子的运动只不过是提供势场,而态函数只是包含电子的坐标的函数。

其次,假定态函数是只包含一个电子的坐标的函数(把它叫做轨道或轨道函数)之积,作出这一积的线性组合,并使之满足泡利原理。具体地说,用(1.8)式那样的一个斯莱特行列式表示基态,用这种行列式的线性组合表示激发态(有时为提高近似性,将基态也用斯莱特行列式的线性组合来表示)。

$$|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\tau_1)\overline{\phi_1(\tau_1)}, & \phi_2(\tau_1)\overline{\phi_2(\tau_1)}, & \cdots, & \phi_n(\tau_1)\overline{\phi_n(\tau_1)} \\ \phi_1(\tau_2)\overline{\phi_1(\tau_2)}, & \phi_2(\tau_2)\overline{\phi_2(\tau_2)}, & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\tau_{2n})\overline{\phi_1(\tau_{2n})}, & \cdots, & & \phi_n(\tau_{2n})\overline{\phi_n(\tau_{2n})} \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

其中, $\phi_i(\tau_j) = \phi_i(\tau_j)\alpha(\tau_j)$; $\overline{\phi_i(\tau_j)} = \phi_i(\tau_j)\beta(\tau_j)$ 。 τ_j 为第 j 个电子的坐标; ϕ_i 是由电子 j 的空间坐标 x_j, y_j, z_j 所规定的轨道函数的空间部分; α, β 为由自旋坐标所决定的自旋部分。

然后,用构成分子的原子的原子轨道 χ_k 的线性组合,来表示轨道函数的空间部分 $\phi_i(\tau_j)$ (原子轨道线性组合: LCAO 近似), 即

$$\phi_i(\tau_j) = \sum_k A_k \chi_k(\tau_j) \quad (1.9) \bullet$$

这样(1.8)式就最好地表示出分子状态,并决定系数 A_k 。至于 χ_k , 则是预先对于一个个的原子求出的。

要确定 A_k , 就要用变分原理。

(变分原理)

薛定谔方程 $H|a\rangle = E_a|a\rangle$ 之解, 是在有无限多的函数中使积分

$$E(a) = \frac{\langle a | H | a \rangle}{\langle a | a \rangle} \quad (1.10)$$

取平稳(极大, 极小或拐点)函数, 而其平稳值就是本征值 E_a 。也就是说, 确定一组 $A_1, A_2, \cdots, A_k, \cdots$, 使得将(1.9)式代入(1.8)式的结果再代入(1.10)式所得到的积分 $\langle a | H | a \rangle / \langle a | a \rangle$ 取平稳值既可。这组 $A_1, A_2, \cdots, A_k, \cdots$ 即分子轨道只决定组成(1.9)式时所用原子轨道的数量, 从而把它组合起来构成 $|a\rangle$ 。

1.3.2 SCF-分子轨道法

光致抗蚀剂所吸收的从近紫外光至可见光的光子能量, 是(1.7)式的后项对于大约比苯环大的 π 电子系统恰好取极大值程度的大小。因而讨论吸收光谱时, 只取出 π 电子系统,

- 这是级数展开。虽然对于 χ 来说是什么样的数都可以, 但是希望用尽量小的数表示 $\phi_i(\tau_j)$ 。因此, 使用原子轨道时, 这个数由于近似法也受到种种限制。此外, 若对于 χ 采用原子轨道, 则在计算(1.10)式时对于包含 χ 的积分值可以给出许多物理意义, 当不能够顺利地进行计算时, 也可以用实验值代替。后面所示的 PPP 法或 INDOIS 法就是利用了这样的过程。另外, 图1.4所示的键合次数或自由原子价, 电子密度等, 当把原子轨道当做 χ 时也可以得到明确的意义。

而对于 σ 电子系统则假定对于 π 电子的运动仅提供势场,解出(1.2)式(π 电子近似)。然而,譬如当考虑叠氮基的光分解的时候,键的断开不仅发生在 π 键,同时也发生在 σ 键,因而需要就全价电子解出(1.2)式。此外,从理论角度看,即使内层电子如碳的1s电子也由于它不会完全地局部存在,因而需要就包括分子中的全电子解出(1.2)式。这后一种方法叫做阿比尼西奥(Abinitio)法,而作为(1.9)式的原子轨道采用简化了氢原子[对它能够严密地解出(1.2)式]轨道的斯莱特轨道(或者为了计算上的方便,往往把它用高斯型函数展开),对于其积分也可以用数值解法全部计算出来。但是,由于计算结果与实验值不太一致而且计算很繁杂,因此,目前实际上不怎么采用。

利用 π 电子近似解(1.2)式时,最简单的方法是赫克尔法。这个方法在说明或估计基态中发生的有机化学反应或生物化学反应(总之,就是热化学反应)方面是有说服力的,但不太适合于解释激发态中的反应和吸收光谱。这是因为虽然对于基态可用一个(1.8)式较好地描述,而对激发态则需要用许多(1.8)式的线性组合来描述的缘故。

赫克尔法具有这样的随机性,既在包含N或O等异质原子的情况下或由于分子的形状不同,要靠经验改变参数(指各种积分值)。赫克尔法还存在着没有把电子之间的排斥能以逻辑形式引进到哈密顿算子里来这样的理论上的缺点。最近,电子计算机的价格已降到不难使用的程度,因而通常采用SCF-分子轨道法。在SCF法中,先假定从化学直观的角度被认为是正确描述了分子状态的分子轨道。在一般情况下,采用由赫克尔法求出的分子轨道,由此再求出包括核和电子的分子中的平均势场从而确定哈密顿算子,利用变分原理解出(1.2)式。利用从这一结果中所得到的分子轨道再建立(1.2)式。如此,当确定势场时所用的分子轨道和利用它所得到的分子轨道相一致时,我们叫做SCF-分子轨道。

利用SCF-分子轨道建立(1.8)式做为基态的态函数,从中能够计算出分子的全能量和图1.4所示的诸量。

具体地讲,利用下式计算由赫克尔法求得的福克矩阵元。福克矩阵的物理意义为分子轨道的能量。

$$F_{rr} = -I_r + \frac{1}{2} P_{rr}(rr/rr) + \sum_{s \neq r}^N (P_{ss} - Q_s)(rr/ss) \quad (1.11)$$

$$F_{rs} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs}(rr/ss) \quad (1.12)$$

其中, $r, s = 1, 2, 3, \dots, N$ (N 为放出 π 电子的原子轨道数量), $P_{rs} = 2 \sum_{i=1}^{\text{被占轨道}} c_{ri} c_{si}$ (c_{ri} 为第 i 个分子轨道 ϕ_i 的第 r 个原子轨道的系数), I_r 为第 r 个原子轨道的价键状态电离电势, Q_r 为第 s 个原子轨道的有效核心电荷 $\bullet$ 。(rr/rr)为在第 r 个原子轨道中两个电子之间的排斥能,可由 $(rr/rr) = I_r - E_r$ 式计算(E_r 为在第 r 原子轨道的原子价态下电子亲合力)。(rr/ss)为进入两个不同原子轨道中两个电子间的排斥能。关于这个问题,虽然已得到了各种式子,但著者们提出并使用了能够正确地说明苯吸收光谱的式子^[12]:

$$(rr/ss) = \frac{1}{2} \{ (rr/rr) + (ss/ss) \} - \frac{1}{2} (\zeta_r + \zeta_s) \\ \times (1.752797\rho - 0.5922504\rho^2 + 0.0809404\rho^3) \quad (R_{rs} \leq 2.8 \text{ \AA}) \quad (1.13a)$$

● 除了 π 电子以外的其余的电子和核,总称为核心。