

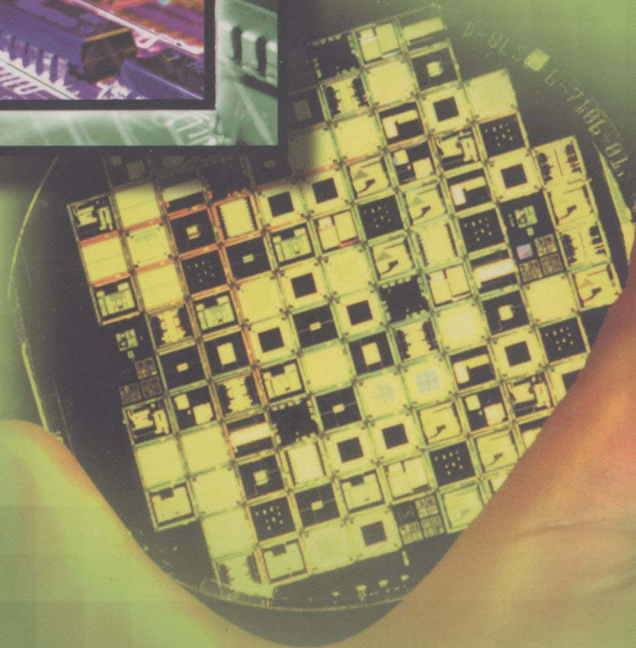
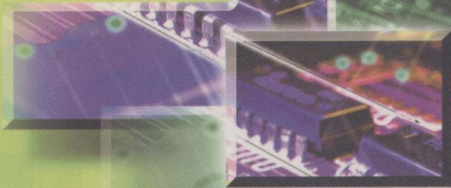
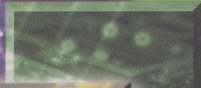
薄膜工程學

薄膜工學

金原 粲 [監修]

白木 靖寬 / 吉田 貞史 [編著]

王建義 [編譯]



全華科技圖書股份有限公司 印行

薄膜工程學

薄膜工学

金原 粲[監修]

白木 靖寛/吉田 貞史[編著]

王建義 編譯

國家圖書館出版品預行編目資料

薄膜工程學 / 白木靖寬, 吉田貞史編著 : 王建義編譯. -- 二版. -- 臺北市 : 全華, 2006[民 95]

面 : 公分

含索引

譯自 : 薄膜工学

ISBN 957-21-5219-X (平裝)

1. 薄膜

448.68

94017179

薄膜工程學

薄膜工学

監 修 金原 粲

編 著 白木 靖寬 / 吉田 貞史

編 譯 王建義

執行編輯 吳淑菱

發行人 陳本源

出版者 全華科技圖書股份有限公司

地 址 104 台北市龍江路 76 巷 20 號 2 樓

電 話 (02) 2507-1300 (總機)

傳 真 (02) 2506-2993

郵政帳號 0100836-1 號

印刷者 宏懋打字印刷股份有限公司

圖書編號 0555601

二版一刷 2006 年 01 月

定 價 新台幣 350 元

I S B N 957-21- 5219-X (平裝)

有著作權 · 侵害必究

版權聲明

© 2003 Akira KANEHARA, Yasuhiro SIROKI, Sadafumi YOSHIDA

原出版社の書面による許諾なくして、本書の全部または一部を、手段形態を問わず複写・複製したり蓄積・送信したりしてはならない。

中国語繁体字版 © 2004

全華科技圖書(股)有限公司本書は、丸善株式会社から翻訳許可を得て、同社発行「薄膜工学(2003)」を全文中国語繁体字版に翻訳したものである。

序言

我們生活周遭充斥著資訊相關技術。已經邁入若無手機、電子郵件等網路技術時，日常業務便無法推動之時代。如此所謂資訊化社會之電腦、通信、以及顯示器等，支撐其硬體面之技術，則非本書所論及之薄膜技術莫屬。薄膜對半導體或磁性記錄為首之各種資訊相關元件之高性能化，即高速化、高積體化、小型化、輕量化有莫大貢獻，不僅如此，也有助新元件之實現。其具體例可參考本書之各相關章節，也由此等具體例，可知薄膜技術及其相關技術確實是將來產業發展之原動力。

薄膜歷史相當久遠，可追溯至古文明時代。由此可知薄膜是文明高度化不可或缺之技術。然而，薄膜在科學的舞台上嶄露頭角只不過是近代之事，而且水面上漂浮油膜般之液態薄膜要比固態薄膜更早。雖然如此，由應用範圍之廣泛面及功能的多樣化來看，一般薄膜大多指固態薄膜而言。因此，本書以固態薄膜為檢討的對象。

薄膜技術對產業之影響頗大，然而成為產業發展不可或缺之一般認識，則只能追溯至 2 次世界大戰之後。日本為謀求科學技術之振興，文部省自戰前即設立了日本學術振興會，然而開始發現薄膜技術之重要性，則是在進入昭和 30 年代(1955 年)以後之事。學術振興會活動之一環，在於積極培育日本產業所需之技術，因此設置產學共同研究委員會，推動重要技術之研究開發，其中薄膜技術被認定為將來重要技術之一，因而於 1961 年成立第 131 委員會。當時尚屬搖籃期的薄膜技術，經過後續驚人的發展，逐漸擴展至其他相關領域。薄膜第 131 委員會，有鑑於薄膜技術影響之層面相當廣，同時若欲健全薄膜技術之發展，新

手教育也極為重要，同時委員會為發揮其主導性，認為成立「薄膜學校」是必要的。此薄膜學校每年舉辦一次，主要目的在於教導企業新手有關薄膜之基本技術。當時，由此領域實際參與且相當有成就之研究專家撰寫講義，分發給受講者。講義經多次增修，如今已成為委員會之財產。此財產若只是放置於委員會內實在可惜，因此考慮製作成薄膜學校之教科書，廣為發行。

做為薄膜學校之講義是足夠的，但若欲整理成書尚需全面修訂。因此，以埼玉大學吉田貞史教授為編集委員長所構成之編集委員會，執行教科書之基本架構釐定，原稿之重整及發行。除此之外，懇請薄膜研究界大師，金澤工業大學的金原粲教授(東京大學名譽教授)，擔任本書之監修，終於完成橫跨各領域薄膜基礎技術之最佳教科書。

本書不僅是薄膜基礎教科書，相信也是薄膜領域相關研究人員及技術人員之重要參考書。

出版經費之一部分，來自社團法人日本工業俱樂部之「學術振興特別基金」，在此表示對社團法人日本工業俱樂部由衷的感謝。

最後，本書刊行之際，感謝丸善株式會社的桑原輝明先生的協助，以及佐久間弘子小姐在原稿、圖面之製作及編集。

2003年1月

日本學術振興會
薄膜第131委員會
委員長 白木靖寬

譯序

不同於一般常用之巨型材(或稱塊材；bulk materials)，薄膜屬於呈現二維堆積之微觀材料。不僅是資訊社會追求輕薄短小電子元件製作之關鍵技術，更是現今奈米技術必備之重要製程。然而，當巨型材薄膜化，其物理、化學甚至機械性質均產生大幅改變，已無法用巨型材相同的角度來探討薄膜特性。此外，薄膜製程技術之多樣化，更有機會發掘出意想不到之特殊功能，使得薄膜之應用層面更為寬廣。

本書包括四大部分，第一部分的總論介紹薄膜功能、形成技術及磊晶成長。第二部分則針對主要3種薄膜製作技術，詳述其原理、特徵及方法。而第三部分則依半導體薄膜、光學薄膜、有機薄膜、介電體薄膜及磁性薄膜之分類，敘述各種不同薄膜之基礎及原理、製造參數及現實之製作技術等。第四部分則著重在薄膜性質分析測試與應用。本書涵蓋薄膜相關之基本知識以及相關之發展與應用，相信對有志薄膜研究人員將有很大幫助。

誠如原著序中所述，本書由日本薄膜研究之頂尖專家學者分別執筆，構成一本極為合適之薄膜基礎技術專業書。不僅可作為大學教學用教科書，同時也是研究界、產業界薄膜研究人員必備之參考用書。

最後，感謝全華科技黃朝啓主任的努力，以及公司同仁之協助，才能使一本有益之專業用書得以付梓。此外，本書編撰之際，難免有疏漏之處，尚祈讀者不吝指正。

日本東京大學材料工學博士 王建義

編輯部序

「系統編輯」是我們的編輯方針，我們所提供給您的，絕不只是一本書，而是關於這門學問的所有知識，它們由淺入深，循序漸進。

本書以深入淺出的方式介紹薄膜多樣化之製程技術，不但可以發現薄膜不僅是資訊社會追求輕薄短小電子元件製作之關鍵技術，更是現今奈米技術必備之重要製程，也對薄膜的功能有基本的認識，其內容包含有：薄膜形成技術、磊晶成長、半導體薄膜、光學薄膜、有機薄膜、介電體薄膜、磁性薄膜之分類、敘述其基礎及原理、製作參數及現實之製作技術等。適合私立大學、科大機械、電機、化工系「薄膜工程」、「薄膜技術」課程使用。

同時，為了使您能有系統且循序漸進研習相關方面的叢書，我們以流程圖方式，列出各有關圖書的閱讀順序，以減少您研習此門學問的摸索時間，並能對這門學問有完整的知識。若您在這方面有任何問題，歡迎來函連繫，我們將竭誠為您服務。

相關叢書介紹

書號：036727
書名：矽晶圓半導體材料技術
(精裝本)
編著：林明獻
16K/544 頁/590 元

書號：10298
書名：真空技術與應用
編著：國科會精密儀器中心
16K/300 頁/700 元

書號：05570
書名：平面顯示器的關鍵元件
及材料技術
編譯：趙中興
20K/240 頁/280 元

書號：05555
書名：LTPS 低溫複晶矽顯示器
技術
編著：陳志強
20K/416 頁/420 元

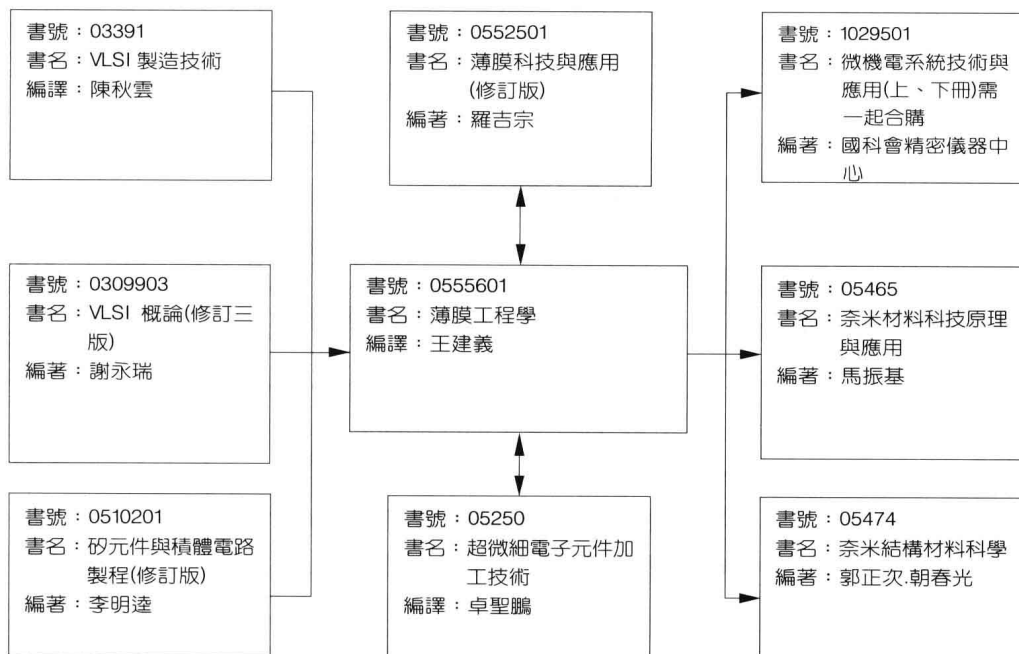
書號：0555401
書名：表面與薄膜處理技術
(修訂版)
編著：柯賢文
20K/432 頁/420 元

書號：05107
書名：ULSI DRAM 技術
編譯：林振華.林振富
16K/400 頁/450 元

書號：05392
書名：現代半導體發光及雷射
二極體材料技術－進階
篇
編著：史光國
20K/672 頁/650 元

◎上列書價若有變動，請
以最新定價為準。

流程圖



第 1 章 總 論	1-1
1.1 薄膜之功能與應用	1-1
1.1.1 前 言	1-1
1.1.2 薄膜特徵	1-2
1.1.3 薄膜特性的起源	1-3
1.1.4 薄膜功能的應用	1-5
1.2 薄膜形成技術	1-7
1.2.1 前 言	1-7
1.2.2 PVD 法與 CVD 法.....	1-7
1.2.3 薄膜成長條件與結構、物性.....	1-10
1.2.4 PVD 法	1-13
1.2.5 CVD 法	1-18
1.2.6 利用溶液之薄膜形成法	1-30
1.2.7 結言	1-31
1.3 膜成長過程與磊晶術(epitaxy)	1-33
1.3.1 前 言	1-33
1.3.2 薄膜成長之基本過程	1-33
1.3.3 薄膜之成長樣式	1-34
1.3.4 各種物質之成長樣式	1-39
1.3.5 表面變性成長[界面活性劑(surfactant)成長].....	1-39
1.3.6 磊晶術(epitaxy)	1-40
1.3.7 結 言	1-42
1.4 薄膜的歷史	1-43

第 2 章 薄膜製作法 2-1

2.1	真空蒸鍍.....	2-1
2.1.1	真空蒸鍍法.....	2-1
2.1.2	分子束磊晶法.....	2-17
2.1.3	離子噴鍍(ion plating).....	2-25
2.2	濺鍍(sputtering)法.....	2-34
2.2.1	濺鍍原理.....	2-34
2.2.2	濺鍍之特徵.....	2-37
2.2.3	各種濺鍍法之特徵.....	2-41
2.2.4	反應性濺鍍.....	2-44
2.3	化學氣相沉積法.....	2-51
2.3.1	前言.....	2-51
2.3.2	CVD 基本原理.....	2-51
2.3.3	熱 CVD.....	2-60
2.3.4	電漿 CVD.....	2-66
2.3.5	光 CVD.....	2-71
2.3.6	結言.....	2-74

第 3 章 薄膜的功能 3-1

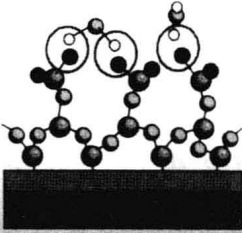
3.1	半導體薄膜.....	3-1
3.1.1	Si 系.....	3-1
3.1.2	化合物半導體薄膜.....	3-11
3.2	光學薄膜.....	3-36
3.2.1	基本公式.....	3-36
3.2.2	薄膜光學常數之求法.....	3-39
3.2.3	反射防止膜.....	3-42
3.2.4	狹帶域過頻器(narrow-band pass filter).....	3-46

3.2.5	透明導電膜.....	3-48
3.2.6	三稜鏡耦合器(prism coupler).....	3-53
3.2.7	現實之薄膜.....	3-54
3.3	有機薄膜.....	3-61
3.3.1	前 言.....	3-61
3.3.2	薄膜製作技術.....	3-64
3.3.3	真空蒸鍍之各種參數.....	3-67
3.3.4	有機分子之方位(配向)成長法：磊晶成長與摩擦複製法.....	3-71
3.3.5	單一軸向排列高分子之電子特性異方性.....	3-77
3.3.6	由結構控制提高光激發之發光強度.....	3-78
3.3.7	結 言.....	3-80
3.4	介電體薄膜.....	3-82
3.4.1	介電常數.....	3-82
3.4.2	交流電場之介電常數.....	3-85
3.4.3	界面分極.....	3-87
3.4.4	強介電體.....	3-89
3.4.5	介電體薄膜之電氣傳導.....	3-92
3.4.6	半導體元件之應用.....	3-97
3.4.7	絕緣破壞與加速試驗.....	3-100
3.5	磁性薄膜.....	3-102
3.5.1	前 言.....	3-102
3.5.2	磁區結構與技術磁化過程.....	3-103
3.5.3	磁性異方性及磁歪.....	3-105
3.5.4	薄膜之微細組織控制與新磁性功能.....	3-107
3.5.5	Fe 基微結晶膜之軟磁性(寫入磁頭用薄膜).....	3-108
3.5.6	磁碟用薄膜介質(面內磁性記錄方式).....	3-111
3.5.7	再生磁頭用薄膜[自旋閥(spine valve)].....	3-114
3.5.8	強磁性穿隧接合.....	3-117

第 4 章 薄膜的性質與應用4-1

- 4.1 膜厚測試法4-1**
 - 4.1.1 膜厚的定義.....4-1
 - 4.1.2 探針束(probe).....4-3
 - 4.1.3 光探針 4-9
 - 4.1.4 掃描質量變化：石英晶體振盪器法4-13
 - 4.1.5 其他膜厚測試方法.....4-15
- 4.2 薄膜之機械的、力學的性質4-16**
 - 4.2.1 薄膜的應變與應力 4-16
 - 4.2.2 薄膜機械性質的應用.....4-27
 - 4.2.3 薄膜之附著性.....4-32
- 4.3 薄膜的化學性質4-39**
 - 4.3.1 前言.....4-39
 - 4.3.2 撥水性與親水性4-40
 - 4.3.3 蝕刻性.....4-46
 - 4.3.4 結言 4-61
- 4.4 電子元件之應用.....4-62**
 - 4.4.1 前言..... 4-62
 - 4.4.2 薄膜應用之相關研究開發4-63
 - 4.4.3 薄膜之形態控制 4-65
 - 4.4.4 薄膜界面之功能4-67
 - 4.4.5 GMR 感測器(sensor)薄膜.....4-68
 - 4.4.6 積層歐姆(ohmic)電極薄膜與接觸電阻 4-73
 - 4.4.7 $\text{Al-Si-Cu/Ti/TiN/Ti/Si}$ 基板積層配線膜與電子遷移 4-75

索引..... 索-1



CHAPTER

1

總 論

1.1 薄膜之功能與應用

1.1.1 前 言

因裝飾需要開發而成之電鍍法或展伸法等所製成較厚之膜材料的歷史其實相當古老，然而本章則以目前工業上成熟技術製作之薄膜為對象。換言之，原子狀或分子狀之飛來粒子或其團簇(cluster)，於固體表面堆積而成之固態材料，即今日所謂之薄膜。薄膜在我們日常生活中處處可見。眼鏡或照相機透鏡之反射防止膜是其代表例，而且支撐今日資訊化社會，以半導體元件為首各種電子元件必備之薄膜材料，已深深地植入我們的日常生活中。周遭熟知的電鍍或印刷法製作比較厚之膜，也屬於薄膜的一種。然而，現今則以厚度在 $5\ \mu\text{m}$ 左右以下為薄膜， $5\ \mu\text{m}$ 以上者稱為厚膜加以區分。當然，電鍍或印刷法近年也有突破的發展，也製作出許多重要的薄膜，擔負著薄膜形成技術之重要角色。然而，一般以真空蒸鍍或濺鍍等製作者才可稱為薄膜。

由材料科學觀點看，薄膜並非單純地將巨型(bulk)材厚度薄化而已，而是賦予完全新的物性或功能之材料。此點也就是與巨型材單純薄化之厚膜加以區分的理由。薄膜在材料科學上成爲實用上重要材料之原因，必須歸功於薄膜各種技術之發展。換言之，以超真空技術爲首之真空技術、原子尺度控制之薄膜形成技術、薄膜及表面分析、評估技術之發展，使得原子尺度下之控制與分析得以實現，進而對薄膜性能及功能提昇有莫大貢獻。此外，超高壓或超高溫以及宇宙空間無重力狀態等特殊環境下之薄膜試作，或超微粒子之研究開發也相當盛行。

以下，先概觀此種薄膜之特徵、物性、功能，以及其應用。

1.1.2 薄膜特徵

薄膜的特徵，由其薄化將造成結構之變化，同時也伴隨物性之變化。此外，薄膜之多層化容易，因此可發掘出新物性也是其主要特色。前者之代表例如巨型材結晶爲體心立方晶的 Ta，而薄膜 Ta 則爲正六方晶結構，電子帶結構與巨型材大幅不同之半導體量子井或超晶格則爲後者之代表例。此種薄膜特徵也可以說是形狀效果，爲薄膜獨特之性質。此外，薄膜之獨特性質也來自薄膜製程之獨特性。薄膜製程大多偏離熱平衡狀態，隨程度不同，形成薄膜之結構與物性也大不相同。因此薄膜之機械特性、載子(carrier)之輸送機構、超導特性、磁性、光學特性等與巨型材差異甚大。例如，薄膜比巨型材含有更高密度之晶格缺陷，產生異常大之內應力。如此高密度晶格缺陷固定於固體中，將增大材料之抗拉強度，其值甚至高達巨型材 200 倍以上。而且，極大的內應變將使超導之轉移溫度上昇，提高臨界磁場的效果。綜整此種薄膜之特性分別如下所示。

- (1) 電的特性：①比電阻增加，②電阻溫度係數減少，③異常表皮效果增大，④移動度減少，⑤空間電荷限制電流之明顯化，⑥負性電阻的發現，⑦場效果的發現
- (2) 熱的特性：①導熱係數降低，②熱電動勢增加
- (3) 量子效果：①尺寸量子效果的發現，②穿隧效果的發現
- (4) 超導特性：①超導轉移溫度上昇，②超導臨界磁場增大，③超導近接效果的發現，④超導穿隧效果的發現
- (5) 磁的特性：①巨磁阻效果的發現，②磁性交換(switching)速率上昇
- (6) 光學特性：①反射率的變化，②光干涉效果的發現，③光色性(photo chromism)效果的發現
- (7) 機械特性：①耐磨耗性增大，②摩擦抵抗的變化
- (8) 物理化學特性：①撥水親水效果的改善，②脫氣效果的改善，③抗菌性的發現，④分子識別效果的發現

此種薄膜特性與元件應用之關係相當密切。以下各章詳細敘述薄膜特性之個別內容及其相關應用。

1.1.3 薄膜特性的起源

上述薄膜特徵之起源相當多樣化，而且複合相關者多，大致整理如下。

a. 薄膜特有之性質，b. 表面效果，c. 界面效果，d. 尺寸效果，e. 疊層之複合效果，以下各別討論之。

a. 薄膜特有之性質

薄膜由於具有與巨型材不同組成、結晶構造、原子結合、殘存應變等，因此呈現薄膜獨特的性質。由於薄膜一般在偏離熱平衡狀態形成，因此物性與近似熱平衡狀態之巨型材不同。而且呈現之物性也大都為上

述之複合效果，因此薄膜之物性因製程而異，多彩多姿可說是其主要特徵。薄膜形成方法中，掌握如何自熱平衡狀態之偏離，是理解薄膜特性之重要關鍵。特別是採用電漿、離子或活性種(遊離基，radical)方法，均為極度偏離熱平衡狀態之應用，可期待發掘出巨型材無法獲得之特性，進而應用於元件。

b. 表面效果

若由巨型材角度看固體表面，整體可視為面缺陷。而且，原子結合狀態或組成，以及結構均與巨型材的場合不同。因此，電性、化性及熱特性產生變化，具有與巨型材完全不同的功能與性質。表面占有比率極大的薄膜中，表面效果確實是支配性的因素。

c. 界面效果

固體的界面，即基板與薄膜、薄膜與薄膜之界面，也與表面相同，具有與巨型材不同之結構、原子排列、原子結合狀態及應變。因此，具有界面之薄膜，其物性也與巨型材不同。例如，導電率隨界面凹凸程度呈現敏感變化，即為其典型例。應變的效果中，半導體之應變異質(hetero)結構為最佳例，刻意導入應變使電子帶結構產生大幅變化，如此可改善半導體雷射等元件之特性。

d. 尺寸效果

薄膜之膜厚極薄，因此呈現各種尺寸效果。例如，當膜厚相當於電子波長(de Broglie 波長)時，電子狀態呈現量子化(尺寸量子效果)，即為典型的尺寸效果。

e. 疊層之複合效果

堆積不同性質之材料，藉由界面間之相互作用，可以創造出新的功能。例如，Fe/Co 之人工晶格，呈現巨型材所沒有的巨磁阻效果。此外，半導體超晶格出現巨型材前所未有對應人工製作之週期電子帶結構(稱為 mini band)，也是疊層之複合效果所致。

1.1.4 薄膜功能的應用

以上敘述薄膜之特徵與功能，大都已實際應用在許多元件上，其應用之多樣化為薄膜的特色，也可說是薄膜的真髓。部份應用例如表 1.1 所示。

表 1.1 薄膜在元件之應用例

元件		材料之具體例
電性被動元件	電阻元件 電容器 透明導電膜 磁遮蔽 積體電路 金屬配線	Ni-Cr, TaN, TiN SiO, SiO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ InSnO(ITO), SnO ₂ ZnO/Ag/ZnO
	絕緣膜 強介電體膜	Al, Cu, W, Ti, TiN, 多晶 Si 矽化物, 鈦化物 SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , SiOF, 有機薄膜 PbTiO ₃ , PZT, SrTiO ₃ , (Ba,Sr)TiO ₃
電性主動元件	光電動勢元件 薄膜電晶體 場發光(EL)元件 表面彈性波元件 發光元件(LED, 半導體雷射) 受光元件 太陽能電池	單晶 Si, 非晶 Si, II-VI族半導體 非晶 Si, 多晶 Si ZnS : Mn, ZnS : 稀土類, 有機 EL ZnO, AlN III-V族 · II-VI族半導體 Si, III-V族半導體 單晶 Si, 多晶 Si, 非晶 Si, III-V族 · II-VI族半導體 SIMOX 等 SOI 結晶
	SOI 積體電路 半導體量子元件 HEMT, HB 等高速元件 量子井雷射 超導元件(約瑟夫元件, SQUID) 電子元件 高溫電子元件 磁性半導體元件 單電子元件	III-V族半導體, SiGe III-V族 · II-VI族半導體 YBCO, Nb, NbN, Pb ITO/WO ₃ SiC, 鑽石薄膜, GaN (Ga,Mn)As 半導體薄膜, 金屬薄膜