

薄 膜 材 料

——应力、缺陷的形成和表面演化

[美] L. B. Freund S. Suresh 著

卢磊 等 译

王中光 校

科 学 出 版 社

北 京

图字: 01-2005-2775

内 容 简 介

本书总结了过去几十年里薄膜材料的研究进展, 同时将重点放在薄膜中内应力的起源、发展及其影响等诸多方面, 书中不仅系统考虑了薄膜-基底系统或多层膜系统的整体变形及薄膜的断裂、脱层和翘曲, 而且还考虑了更小尺度上薄膜中位错的形成及非弹性变形. 薄膜中应力的影响与薄膜材料结构之间的联系贯穿于整书的讨论. 通过举例计算和有实际意义的实例分析及讨论, 更加具体地阐明了书中的基本概念, 并于每章后附有习题.

本书可供从事材料科学和工程及相关研究领域工作, 特别是从事薄膜材料研究的科技人员和微电子机械领域从事设计制造的工程技术人员阅读, 也可作为有关专业的研究生和大学高年级本科生的教材和参考书. 本书英文版被美国哈佛大学、布朗大学、麻省理工学院、斯坦福大学等大学用作研究生教材.

Thin film materials: stress, defect formation, and surface evolution

By L. B. Freund and S. Suresh

© 2003 by Cambridge University Press.

图书在版编目(CIP)数据

薄膜材料: 应力、缺陷的形成和表面演化/(美)弗洛伊德(Freund, L. B.), (美)苏雷什(Suresh, S.)著; 卢磊等译. —北京: 科学出版社, 2007

ISBN 978-7-03-013427-1

I. 薄... II. 弗... 苏... 卢... III. 薄膜-工程材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 136854 号

责任编辑: 胡 凯 / 责任校对: 邹慧卿

责任印制: 安春生 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2007 年 1 月第一次印刷 印张: 40 1/2

印数: 1—3 000 字数: 769 000

定价: 86.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换(科印))

中文版序

《薄膜材料》英文版(第一版)于 2003 年 12 月由英国剑桥大学出版社出版。我们对世界各地的同行和研究人员给予该书的反馈信息深表感谢。

《薄膜材料》中文版的出版为我们提供了一个特别的机会，把我们对这种有趣并且有用的材料的理解以他们自己的语言传播给中国的学生、研究人员和工程师，他们辛勤工作在一个科学技术和教育等领域正经历翻天覆地变化的国度里。我们感谢中国科学院金属研究所的同行对这本书细致的翻译工作。我们特别感谢卢磊研究员的热忱奉献和在开展这项翻译工作中的杰出组织领导；特别感谢金属研究所疲劳与断裂国家重点实验室前主任王中光研究员，在本书整个的翻译过程中，他提供了宝贵的帮助、意见和建议。

我们还要真诚地感谢卢磊研究员以及她的同事，包括陶乃镛博士、张广平博士、史亦农博士、张磊博士、王镇波博士，他们为完成本书的翻译付出了艰辛的劳动。感谢中国工程院前副院长、中国国家自然科学基金委员会顾问师昌绪先生，他热情地为本书中文版作序。感谢中国科学出版社为本书的出版提供了财政支持。同时我们也感谢剑桥大学出版社在组织这次翻译中的合作和协助。

L. B. Freund

S. Suresh

2006 年 2 月

译 序

随着电子工业的发展和信息产业的兴起,薄膜材料和薄膜技术已成为材料科学与工程研究领域的重点之一,尤其是在印刷线路的大规模制备和集成电路的微型化方面,薄膜材料更是显示出独有的优势.薄膜材料作为材料科技进展的一个重要组成部分已经渗透到现代科技和国民经济的各个重要领域.除信息电子和光电子以外,诸如航空航天、医药以及其他制造业都离不开薄膜技术和薄膜材料.如今,薄膜材料正在向综合型、跨学科方向发展,它必将对整个材料研究发展起到推动和促进作用.

为了促进国内材料科学和工程的进一步发展,中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室卢磊博士组织了一批年轻的科研工作者,翻译了由著名固体力学家、美国国家工程院院士、Brown大学的L. B. Freund教授和著名材料科学家、美国国家工程院院士、麻省理工学院的S. Suresh教授撰写、英国剑桥大学出版社出版的*Thin Film Materials——Stress, Defect Formation and Surface Evolution*一书,并由该实验室王中光研究员负责全文校对.

有关薄膜材料制备方法的专著,国内外屡见不鲜,而对影响薄膜性能的应力分析的专著却很少见.作为迄今为止唯一一本对薄膜材料的应力及其影响进行全面和系统论述的专著,该书有以下几个特点:

(1) 内容丰富、涉及面广.该书不仅总结了过去几十年薄膜材料的研究进展,同时将注意力放在了薄膜中内应力的起源、发展及其影响等诸多方面,这是该书有别于以往以介绍制备和表征为重点的其他薄膜材料专著之处.

(2) 在内容选择方面,作者在本书所涉及主题的选择上突出了重点,在阐述每一主题的深度上也有所取舍.书中不仅考虑了薄膜-基底系统或多层膜系统的整体变形及薄膜的断裂、脱层和翘曲,还考虑了更小尺度上薄膜中位错的形成及非线性弹性变形,以及薄膜中应力的影响与薄膜材料结构之间的联系.

(3) 本书还通过举例计算和有实际意义的实例分析及讨论,进一步深化了书中的基本概念.

(4) 每章后都附有习题,这有助于加深读者对相关内容的理解.

(5) 本书正式出版前的手稿曾作为美国哈佛大学、布朗大学、麻省理工学院、斯坦福大学等著名大学的研究生教材,并得到许多宝贵的反馈意见,使得该书的结构更加合理,陈述更为清晰易懂.

因此,该书对于我国从事材料科学前沿领域及薄膜材料研究的科研人员来讲

无疑是一本极为有价值的参考资料；对于相关专业的研究生和大学生，也是一本很好的教科书或课外参考资料。

感谢 L. B. Freund 教授、S. Suresh 教授和原出版社(Cambridge University Press) 给予中国学者翻译与出版权，感谢科学出版社的大力支持，使本书能够及时问世。

師昌緒
2006.2.16

译者的话

《薄膜材料——应力、缺陷的形成和表面演化》一书于2003年12月由英国剑桥大学出版社出版，恰巧本书译者之一卢磊博士正在美国麻省理工学院访问工作，其合作者是该书的作者之一Subra Suresh教授。作为薄膜材料研究领域唯一一本对薄膜材料中应力及其作用进行全面、系统论述的专著，这本书不仅总结了过去几十年薄膜材料的发展，而且最重要的是，它不同于已出版的以制备和表征为重点的其他薄膜材料专著。该书将重点放在了薄膜中内应力的产生、发展及其影响后果方面，这本书不仅可以作为薄膜材料前沿研究的一本有价值的参考资料，也可作为专业人士和研究生的教科书。目前，国内该领域还没有这样一本全面系统的著作。因此在卢磊博士回国后同王中光研究员商议，认为很有必要将该书翻译成中文出版，以满足国内广大读者的需求。通过作者Suresh教授的努力，英国剑桥大学出版社同意将本书的中文翻译权转让于我们。在国内经卢柯研究员的推荐，科学出版社欣然同意接受本书的出版工作。

本书的序以及第1、3章由卢磊翻译，第2章由陶乃镛翻译，第4、5章由张广平翻译，第6、7章由史亦农翻译，第8章由张磊翻译，第9章由王镇波翻译，全书由王中光研究员校对及审阅，部分章节由张奇打字输入。在此向为本书翻译出版付出辛勤工作的所有人员表示衷心的感谢。

在本书的翻译过程中，根据原书作者后来提供的勘误表，经作者同意后，原书中的一些错误在中文版中我们已作相应修改。

由于时间仓促，加上译者水平有限，错误之处在所难免，敬请读者多加指正。

译者

2006年1月15日

序 言

在过去的几十年，材料科学与工程领域已经奠定了其在工程和应用科学各个领域发展中的中心地位，而在这期间薄膜材料的研究已成为材料科学与工程领域发展中的主题之一。如本书所理解，薄膜材料指的是与相对较厚基底结合的薄膜、多层薄膜材料、基底上的图案薄膜和无支撑薄膜。为更加特殊的目的而合成和制备这些材料的方法和在更小的尺度范围表征材料的检测仪器的重大进展是现代工程进步的关键所在。

21 世纪伊始，美国国家工程院发布了一个项目成果报告，这个报告旨在确认上世纪最有意义的二十项工程成就。从所编纂的清单上可以明显看出，20 世纪下半叶的成就，例如，电子学、计算机、卫生技术、激光和纤维光学，都是建立在材料的创造和高效应用之上的。而薄膜材料是材料科技进展的一个主要组成部分。事实上，在美国工程院承认的成就中，材料对某些特殊应用中的进展的影响是如此之大，以致高性能材料自身的发展就是最有意义的成就之一。

本书的目的在于总结过去几十年里出现的薄膜材料领域的进展，重点放在内应力的产生及其影响方面。内应力可以导致一系列不良后果，包括过度变形、断裂、脱层、永久性变形和微观结构的改变。尽管存在这些可能的问题，薄膜材料已跻身于工程系统中以实现广泛范围的实际服役功能，如微电子器件及封装、微机电系统或 MEMS 以及旨在得到热的、机械的、摩擦的、环境的、光的、电的、磁的和生物的功能的表面涂层。在更大程度上，这种努力的成功得益于估计微小材料系统中应力的可靠方法的研究，以及评估系统完整性和功能性的框架的建立。即使在材料承载能力不是其主要的功能特征的情况下，应力导致材料失效的可能性仍然是限制技术发展的一个障碍。在某些情况下，比如在电子应用的带隙工程中，以及在存储弹性能驱动的小结构的自组装中，应力有着所期望的影响。我们希望，这本书所提供的信息可用来作为这个领域所取得进展的指示器，以及作为一些新兴方向进一步发展的指南。

第 1 章主要讨论薄膜材料中残余应力的起源和确定制备方法与应力产生之间的关系。在后续几章中讨论应力的影响，一般根据所涉及的主要物理现象的尺寸范围组织陈述。第 2 章和第 3 章考虑了薄膜-基底系统或者多层膜结构的整体变形，接着在第 4 章和第 5 章考察薄膜断裂、脱层及翘曲的一般失效模式。然后，重点转移到较小尺度，在第 6 章中讨论位错形成的条件，在第 7 章讨论薄膜的非弹性变形。最后，第 8 章和第 9 章介绍材料表面的稳定性和表面形貌或合金

成分的演化问题。只要有可能，将把薄膜中应力的影响与薄膜材料的结构联系起来。

我们认识到，本书中所涉及的每一个主题本身都可以发展成为内容丰富的专题，但是我们在这里的目的不是详细阐述任何一个有限范围的主题。这个领域本质上是跨学科的，我们的目的是提供一个关于薄膜材料中应力及其影响问题的全面介绍。采取这样的方式意味着在阐述某一主题时，深度上应有所取舍，而且在不同主题的选择上有所权衡。我们希望读者能认为我们所作的选择是合理的。本书的主要目的是为描述薄膜中应力的起源和预测缺陷形成、表面演化和有关效应中应力的影响，提供有关科学基础的清晰阐述。书中引用的许多原始工作的文献可作为进入该领域档案文献的指南。另外，举例计算和有实际意义的案例的讨论使所发展的基本概念更加具体。实验方法、结果和观察的描述是作为发展所考察的主题的概念结构的整体部分包含在本书中的。每一章末尾有一套习题，这将进一步扩充所讨论过的内容，同时能够激励该领域的新人进一步应用概念。在这样的结构下，我们希望本书能成为在该领域前沿的研究人员的一本研究参考资料，成为工程师的现成可用结果的有用汇编，成为有志于在该领域发展的研究生或高年级本科生的一本教科书。

出版本书的想法源于一门关于薄膜的课程，从1992年开始就为Brown大学固体力学和材料科学专业的学生讲授这门课，同时，该书的出版也是该领域研究日渐活跃的自然结果。我们对很多学生、博士后研究人员和同事都心存感激，他们积极参与这门课程，他们的热情是撰写本书最初的动力。

我们也非常感谢许多以不同方式对本书准备工作做出贡献的同事。我们尤其感谢 John Hutchinson，他用这本书的部分原稿作为给哈佛大学和麻省理工学院研究生课程的教材，并反馈了许多宝贵的信息。John Hutchinson 和 Bill Nix 都真诚地与我们分享了他们自己的薄膜材料课程的教材。我们的同事 Ilan Blech, Eric Chason, Ares Rosakis, Vivek Shenoy 和 Carl Thompson 阅读了本书原稿的不同章节，并提供了大有裨益的建议。一些研究生，特别是 Yoonjoon Choi 和 Nuwong Chollacoop 参与了基于本书原稿的课程学习，他们在澄清和改进陈述方面提供了若干建议。最后，我们还感谢许多同事，他们提供了很多自己工作的图片和照片，本书中引用这些材料时也表示了感谢。剑桥大学出版社的 Tim Fishlock 对书中公式和文档排版提供了极大的便利，在此表示感谢。我们也感谢 Desiree Soucy，他审查了复制版权保护材料必要的协议，并校正了整篇手稿。

L.B. Freund 对国家自然科学基金出资的Brown大学材料研究科学与工程中心表示衷心感谢，感谢它长期资助薄膜材料一般领域的研究和通过中心促进的合作。他还感谢加州理工学院的工程与应用科学部为其公休假提供了方便，他们盛情的接待和舒适的环境为该书提供了初期成型的契机。Subra Suresh 感谢由

海军研究处资助的麻省理工学院国防大学纳米技术创新计划，以及由新加坡-麻省理工学院联合资助的微-纳米体系先进材料计划，他们资助了本书涵盖的所有领域的研究。

如果没有我们家人的积极支持和热情鼓励，这样宏大的项目是不可能完成的。我们非常感激他们在过去几年里对我们长时间埋头于这件工作的持续宽容和理解。

目 录

第 1 章 引言和总论	1
1.1 薄膜组态分类	2
1.2 薄膜沉积方法	4
1.2.1 物理气相沉积	4
1.2.2 化学气相沉积	7
1.2.3 热喷涂沉积	8
1.2.4 实例: 热障涂层	10
1.3 气相沉积薄膜的生长方式	12
1.3.1 从气相到吸附原子	12
1.3.2 从吸附原子到薄膜生长	14
1.3.3 自由表面或界面的能量密度	16
1.3.4 表面应力	20
1.3.5 基于表面能的生长方式	22
1.4 薄膜微观结构	24
1.4.1 外延膜	25
1.4.2 实例: 垂直孔洞表面发射激光	31
1.4.3 多晶体膜	33
1.4.4 实例: 磁存储介质薄膜	36
1.5 微电子结构的制备	39
1.5.1 光刻	39
1.5.2 铜互联体的大马士革加工	40
1.6 MEMS结构的制备	42
1.6.1 整体微加工	42
1.6.2 表面微加工	43
1.6.3 成型加工	44
1.6.4 NEMS结构	45
1.6.5 实例: 振动梁细菌探测器	47
1.7 薄膜应力源	49
1.7.1 薄膜应力的分类	49
1.7.2 外延薄膜中的应力	50
1.8 多晶体薄膜中的生长应力	51
1.8.1 岛合并前的压缩应力	53
1.8.2 实例: 表面覆盖的影响	55

1.8.3	岛接触引起的拉应力	56
1.8.4	连续生长过程中的压缩应力	58
1.8.5	最终应力与晶粒结构间的关系	59
1.8.6	应力演变的其他机制	60
1.9	薄膜应力的后果	67
1.10	习题	68
第2章	薄膜应力和基底曲率	71
2.1	Stoney方程	71
2.1.1	实例: 外延应变引起的曲率	76
2.1.2	实例: 热应变引起的曲率	76
2.2	薄膜厚度对双层薄膜曲率的影响	80
2.2.1	任意薄膜厚度的基底曲率	80
2.2.2	实例: 双层薄膜最大热应力	85
2.2.3	温度调节双金属片的历史记录	86
2.3	曲率测量方法	88
2.3.1	扫描激光法	89
2.3.2	多束光学应力敏感技术	90
2.3.3	光栅反射法	91
2.3.4	相干梯度传感器方法	93
2.4	层状和成分梯度薄膜	96
2.4.1	非均匀错配应变和弹性性能	97
2.4.2	错配应变中的恒定梯度	100
2.4.3	实例: 成分梯度薄膜的应力	101
2.4.4	周期多层薄膜	104
2.4.5	实例: 多层薄膜整体热弹性响应	104
2.4.6	微小总厚度的多层薄膜	106
2.4.7	实例: 薄多层膜中的应力	107
2.5	几何非线性变形范围	108
2.5.1	线性范围的极限	108
2.5.2	非线性范围内的轴对称变形	110
2.6	平衡形状的分叉	113
2.6.1	均匀曲率的分叉分析	114
2.6.2	均匀曲率状态的可视化	120
2.6.3	一般曲率变化的分叉	123
2.6.4	基底曲率变形图	125
2.6.5	实例: Cu / Si系统的曲率图	126
2.7	习题	127
第3章	各向异性和图形薄膜中的应力	130
3.1	弹性各向异性	130

3.2	立方晶体的弹性常数	132
3.2.1	有效模量的方向变化	134
3.2.2	特殊情况的各向同性	136
3.3	非立方晶体的弹性常数	136
3.4	层状外延生长材料的弹性应变	138
3.5	一般错配应变的薄膜应力	140
3.5.1	薄膜材料的任意取向	141
3.5.2	实例: (111)取向的立方薄膜	143
3.6	薄膜应力的X射线衍射测量	145
3.6.1	应力与 d 间距之间的关系	146
3.6.2	实例: 由测量 d 间距得到的应力	148
3.6.3	从非对称衍射测无应力 d 间距	148
3.6.4	实例: 参考晶格间距的测定	152
3.7	各向异性薄膜引起的基底曲率	153
3.7.1	各向同性基底上的各向异性薄膜	153
3.7.2	排列一致的正交各向异性材料	155
3.8	压电薄膜	158
3.8.1	电场引起的错配应变	158
3.8.2	实例: 电场引起的基底弯曲	159
3.9	平行薄膜裂纹的周期排列	160
3.9.1	薄膜裂纹引起的平面应变曲率变化	161
3.9.2	薄膜裂纹引起的双轴弯曲	168
3.10	平行线或条纹的周期排列	171
3.10.1	线结构引起的双轴弯曲	171
3.10.2	基于曲率的体平均应力	176
3.10.3	镶嵌结构中的体平均应力	178
3.11	图形薄膜中应力的测量	181
3.11.1	基底曲率法	181
3.11.2	X射线衍射方法	182
3.11.3	微观拉曼光谱法	182
3.12	习题	184
第4章	脱层和断裂	187
4.1	薄膜边缘附近的应力集中	188
4.1.1	薄膜	189
4.1.2	实例: 控制界面剪切应力的方程	191
4.1.3	边缘应力的更一般描述	193
4.2	断裂力学的概念	197
4.2.1	能量释放率和Griffith准则	198

4.2.2	实例: 层状复合材料的界面韧性	202
4.2.3	裂纹前缘应力场	204
4.2.4	局部应力状态的相角	206
4.2.5	界面脱层的驱动力	207
4.3	断裂功	209
4.3.1	界面分离行为的表征	209
4.3.2	制备和界面化学的影响	212
4.3.3	局部相角对断裂能的影响	216
4.3.4	实例: 贝壳的断裂阻力	217
4.4	残余应力引起的薄膜脱层	220
4.4.1	直脱层前沿	222
4.4.2	实例: 热应变引起的脱层	224
4.4.3	扩展的圆形脱层前沿	224
4.4.4	应力集中区的相角	228
4.4.5	靠近薄膜边缘的脱层	230
4.5	界面韧性测试方法	231
4.5.1	双悬臂梁试验组态	231
4.5.2	四点弯曲梁试验组态	232
4.5.3	压缩实验试样组态	235
4.5.4	叠层实验组态	237
4.6	残余应力引起的薄膜开裂	239
4.6.1	薄膜中的表面裂纹	239
4.6.2	埋藏层中的隧道裂纹	246
4.6.3	裂纹阵列	247
4.6.4	实例: 外延膜的开裂	251
4.7	界面处的裂纹偏折	252
4.7.1	偏离界面的裂纹偏折	253
4.7.2	裂纹偏折进入界面	256
4.8	习题	261
第5章	薄膜的翘曲、鼓包和剥离	264
5.1	均匀宽度条带的翘曲	264
5.1.1	后翘曲响应	265
5.1.2	脱层生长的驱动力	270
5.1.3	界面局部应力状态相位角	271
5.1.4	弹塑性材料的限制	274
5.2	圆片的翘曲	276
5.2.1	后翘曲响应	277
5.2.2	例题: 温度变化引发脱黏区翘曲	280
5.2.3	脱层驱动力	281

5.2.4	实例: 氧化膜翘曲	284
5.3	二次翘曲	286
5.4	实验观察	287
5.4.1	边缘脱层	287
5.4.2	初始圆形脱层	288
5.4.3	缺陷对翘曲脱层的影响	291
5.4.4	实例: 碳薄膜翘曲的不稳定性	293
5.5	无脱层的膜翘曲	295
5.5.1	软弹性基底	295
5.5.2	黏性基底	297
5.5.3	实例: 玻璃基底翘曲波长	299
5.6	均匀宽度加压鼓包	299
5.6.1	小挠度弯曲响应	300
5.6.2	大挠度响应	301
5.6.3	薄膜响应	304
5.6.4	脱层力学	306
5.7	圆形加压鼓包	309
5.7.1	小挠度弯曲响应	309
5.7.2	薄膜响应	310
5.7.3	大挠度响应	312
5.7.4	残余应力的影响	314
5.7.5	脱层力学	316
5.7.6	鼓包试验组态	318
5.8	实例: MEMS 电容传感器	319
5.9	薄膜剥离	322
5.9.1	脱层驱动力	322
5.9.2	脱层力学	324
5.10	习题	324
第 6 章	外延系统中的位错形成	327
6.1	位错力学的概念	327
6.1.1	位错的平衡和稳定性	328
6.1.2	自由表面附近的弹性场	330
6.2	应变外延薄膜的临界厚度	334
6.2.1	临界厚度准则	335
6.2.2	临界厚度与错配应变的关系	336
6.2.3	实例: (001)Si 基底上 SiGe 薄膜的临界厚度	339
6.2.4	临界厚度的实验结果	340
6.2.5	实例: 晶体取向对临界厚度 h_{cr} 的影响	340
6.3	单根贯穿位错	342

6.3.1	贯穿位错的运动条件	343
6.3.2	临界厚度条件的局限性	346
6.3.3	非平衡条件下的贯穿位错	348
6.4	层状薄膜和梯度薄膜	351
6.4.1	未应变层覆盖的均匀应变层	352
6.4.2	应变层超晶格	355
6.4.3	成分梯度薄膜	356
6.5	基于螺型位错的模型系统	357
6.5.1	模型系统的临界厚度条件	357
6.5.2	薄膜-基底模量差的影响	359
6.5.3	实例: 模量差异和位错形成	361
6.6	非平面外延系统	362
6.6.1	埋入的应变量子线	364
6.6.2	自由表面对量子线稳定性的影响	368
6.7	基底柔度的影响	371
6.7.1	临界厚度的估计	372
6.7.2	实例: 柔性基底的临界厚度	374
6.7.3	黏性底层引起的错配应变弛豫	375
6.7.4	作用在层中位错上的力	377
6.8	位错形核	380
6.8.1	表面位错环的自发形成	381
6.8.2	完整晶体中的位错形核	383
6.8.3	应力集中对位错形核的影响	386
6.9	习题	388
第7章	位错交互作用和应变弛豫	390
7.1	平行错配位错的交互作用	390
7.1.1	基于平均应变的位错间距	391
7.1.2	位错同时形成的间距	392
7.1.3	基于最后位错插入的间距	394
7.2	相交错配位错的交互作用	395
7.2.1	贯穿位错的障碍	397
7.2.2	错配位错的交叉排列	401
7.3	位错形成引起的应变弛豫	403
7.3.1	弛豫模型的构造	403
7.3.2	实例: 半导体薄膜中的位错控制	406
7.4	理想塑性薄膜的连续力学分析	409
7.4.1	双层结构的塑性变形	410
7.4.2	温度循环作用下的薄膜	414
7.5	薄膜的应变-硬化响应	416

7.5.1	各向同性硬化	418
7.5.2	实例: 具有各向同性硬化的温度循环	420
7.5.3	随动硬化	421
7.5.4	比例应力历史	424
7.6	基于塑性速率方程的模型	426
7.6.1	跨越障碍的位错热激活滑移	427
7.6.2	晶界扩散的影响	429
7.7	热循环过程中的结构演变	431
7.7.1	晶粒结构演变的实验观测	431
7.7.2	贯穿位错的实验观测	433
7.7.3	温度循环过程中的应变弛豫机制	435
7.8	薄膜中塑性屈服的尺寸依赖性	440
7.8.1	塑性响应的观测	441
7.8.2	尺寸依赖的塑性流变模型	444
7.8.3	弱膜-基界面的影响	446
7.9	确定薄膜塑性响应的方法	447
7.9.1	薄膜的拉伸试验	447
7.9.2	微梁挠度法	449
7.9.3	实例: 薄膜的平面应变延展	451
7.9.4	基底曲率法	452
7.9.5	纳米压痕仪	453
7.10	习题	456
第 8 章	表面的平衡和稳定性	459
8.1	热力学框架	459
8.2	材料表面的化学势	461
8.2.1	演化着的自由表面	461
8.2.2	沿双材料界面的传质	464
8.2.3	材料界面迁移	467
8.2.4	裂纹表面的生长和愈合	470
8.3	受双轴应力的材料中的椭圆孔	472
8.3.1	化学势	473
8.3.2	形状稳定性	474
8.4	平表面的周期性扰动	477
8.4.1	小幅正弦起伏	477
8.4.2	实例: 应变外延膜的稳定性	481
8.4.3	基底刚度对表面稳定性的影响	483
8.4.4	二阶表面扰动	485
8.4.5	实例: 小坡度近似的有效性	489
8.5	平表面的一般扰动	490

8.5.1	二维组态	491
8.5.2	三维组态	491
8.5.3	实例: 双周期表面扰动	493
8.6	材料表面的黏着接触	495
8.6.1	球面的力-挠度关系	495
8.6.2	实例: 岛碰撞时产生的应力	499
8.7	错配位错应变场的结果	501
8.7.1	错配位错引起的表面起伏	501
8.7.2	错配位错引起的生长图案	504
8.8	应变材料中的表面能各向异性	505
8.8.1	力平衡的含义	506
8.8.2	表面化学势	509
8.8.3	应变邻位表面的能量	510
8.8.4	实例: 应变硅邻近(001)的台阶表面	514
8.9	应变的外延岛	515
8.9.1	孤立的岛	517
8.9.2	中间应变层的影响	521
8.9.3	表面能各向异性的影响	523
8.9.4	岛在稳定表面上形核的障碍	525
8.9.5	择优边墙取向的形状转变	526
8.9.6	岛形成的观察	528
8.10	习题	533
第9章	应力在传质中的作用	536
9.1	表面演变机制	537
9.1.1	表面扩散	538
9.1.2	凝聚-蒸发	541
9.2	小幅表面扰动的演化	542
9.2.1	一维正弦表面	542
9.2.2	实例: 特征时间	543
9.2.3	一般表面扰动	544
9.2.4	孤立表面突起	547
9.3	表面演变的变分方法	550
9.3.1	表面流量的变分法则	551
9.3.2	在二阶表面扰动中的应用	554
9.4	具有台阶状表面的岛的生长	557
9.4.1	自由能变化	557
9.4.2	岛的形成和交互作用	559
9.5	界面扩散	564
9.5.1	晶界扩散诱发应力弛豫	564

9.5.2 形变过程中沿剪切带的扩散	568
9.6 固溶体中的成分变化	570
9.6.1 均质溶体的自由能	571
9.6.2 均匀成分的稳定性	573
9.6.3 实例: 成分的弹性稳定性	577
9.6.4 成分变化的演变	578
9.6.5 耦合的形变-成分演变	579
9.7 应力辅助扩散: 电迁移	584
9.7.1 电迁移过程中的原子输运	585
9.7.2 漂移试验	590
9.7.3 微观结构对电迁移损伤的影响	592
9.7.4 互联可靠性的评估	594
9.8 习题	595
参考文献	597
英汉名词索引	618

第 1 章 引言和总论

固态薄膜已应用于多种工程系统, 并适合于实现多种功能. 例如:

——为了推进微型制品和高度集成电路的迅速发展, 薄膜技术已有长足的进展. 在这些器件中, 电荷的约束强烈依赖于不同电性能材料之间的界面. 另外, 为了满足薄膜材料特殊的高品质、可重复特征和可靠性, 已通过一系列快速、有效的成就推动了薄膜生长技术. 最近, 依赖于电荷载体量子约束的材料结构物理方面的进步使该领域的变革继续进行. 这些体系对材料制备、表征和建模提出了新的挑战.

——在高温环境中利用表面涂层保护结构材料是另一个具有重大商业意义的薄膜技术. 例如, 在燃气涡轮发动机中, 一些化学性质不活泼, 具有高温稳定性和低热传导的表面薄膜材料常被用来提高发动机效率, 并显著延长被保护的结构材料的使用寿命. 多层膜或连续梯度涂层为这方面的努力提供了进一步发展的潜力.

——利用表面涂层或表面处理技术可使一些由于接触经受摩擦和磨损的零件的使用寿命大大延长. 依赖于这种方法使用薄膜的技术有内燃机、人工髋关节和膝关节植入物, 以及磁数据存储的计算机硬盘.

——薄膜材料是许多用作传感器或作动器的微电子机械系统必不可缺的部分. 例如, 沉积在硅膜上的压电或压阻薄膜能被用来电子检测作用于其表面的压力引起的或它支撑的加速度引起的薄膜挠度. 基于薄膜技术的器件可用作助听器的麦克风、运动过程中的血压监测器、光学显示系统中柔性支撑上的电子定位薄膜镜面和探测果实成熟度的探头.

大量其他技术依赖于薄膜行为. 根据前面的举例得到的一个直接观察结果是在这些应用中薄膜组分的主要功能通常不是结构性的. 因此, 承载能力对设计或材料选择来讲也许不需主要考虑. 不过, 薄膜组态的加工通常在薄膜中导致足够大的内应力, 从而造成机械变形、损伤或失效, 即使当承载能力作为功能特征是次要时, 薄膜结构中应力驱使失效的倾向也不利于薄膜与系统的结合. 薄膜结构中内应力的存在也可以影响功能器件的电学或磁学性能.

本章对合成和制备薄膜结构常用的沉积和加工方法进行了评述. 随后将在微电子器件加工的内容中讨论小体积结构的加工, 包括光刻、表面微加工、整体微加工和成型过程的基本步骤的例子, 以及在微机电系统(MEMS)和纳机电系

统(NEMS)发展中遇到的小结构。注意力将放在制备对基底上单晶和多晶薄膜的形核和生长的影响、多晶薄膜中薄膜微结构的演变,以及制备过程中内应力的产生。在随后的章节中,将根据内应力引起的变形或失效现象,研究薄膜和多层膜材料中应力的结果。

1.1 薄膜组态分类

作为描述固态薄膜和多层膜材料力学行为发展和应用概念的一个指南,通常根据它们的几何组态和周围环境对变形的约束性质来对结构进行分类是比较方便的。为了这个目的,以组态确定参考坐标系的取向,根据三个正交方向上固体的相对长度对组态进行分类。约束度可根据薄膜结构和与其结合或接触的可变形固体之间的相互作用来决定。前一种情况要求变形协调,而后者要求对它的运动有制约。组态分类可分为薄膜(或层)、(或丝)和岛(或点);约束分类可分为不受约束的、部分受约束的和完全受约束的。这些分类如图 1.1 所示,这种分类的示意图没有什么基本原则,但是它们的采用对理解本领域各种概念的应用范围很有帮助。

按照图 1.1,一个方向的长度比其他两个方向的长度小时,这种结构称为薄膜,在结构力学上,这些组态被称为板或壳。这里所用修饰词“小”的意思是指最大尺寸至少比小尺寸大 20 倍,而更一般的情况是要大几百倍以上。一个结构的两个方向的长度比第三个方向的长度小时称为线或丝,这类组态在结构力学上常被称为杆或棒。最后,当一个结构在三个方向上的长度比这种情况下它的周围尺寸都小时,被称为岛或点。

关于变形的约束程度,如果与薄尺寸相关的边界能不受限制地自由位移,就称这种小结构是不受约束的。另一方面,如果与薄尺寸相关的所有边界受约束而抵抗变形,则称这种结构是完全受约束的。实质上,所有情况下,边界上的约束都是由于另一材料分享了作为共同界面的该边界,如果与某些而不是全部薄方向相关的边界位移是不受限制的,结构就是部分受约束。

图 1.1 的分类模型包括约束和薄厚程度变化的一些示意图。作为一个特例,考虑一个 $1\ \mu\text{m}$ 厚的 SiGe 合金层,沉积在一个 $0.5\ \text{mm}$ 厚的 $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ 面积的 Si 基底上。这个组态导致了一种部分约束的薄膜结构。宽为 $0.5\ \mu\text{m}$, 长为 $5\ \text{mm}$ 的矩形横截面铜条沉积在较厚的 Si 基底上是部分受约束的线。如果 Si 基底表面和线被 $1\ \mu\text{m}$ 厚的 SiO_2 涂层完全覆盖使线电绝缘,这个结构就成了完全受约束的线。通过应力驱动的表面扩散形成的 InSn 量子点是部分受约束的岛,如果这个组态被一个 AlAs 沉积层覆盖,则最终结构就是完全受约束的岛或量子点组态。

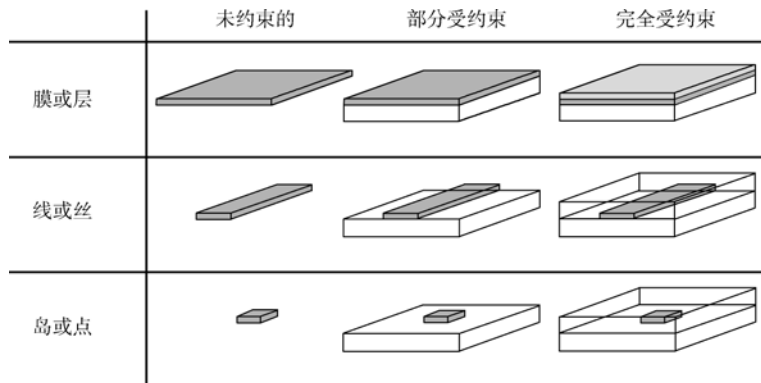


图 1.1 根据一般形状和约束程度对小体积结构的分类. 薄膜通常称为二维结构, 线称为一维结构, 而点是零维结构, 但这个术语不是标准的, 它在不同技术专业中变化明显

分类图的思想只是一种概念上的指导, 很多情况下结构表现的行为要用图 1.1 分类图中不止一种形式表示. 例如, 假设结合于相对较厚基底上的薄膜承受压应力, 这是部分受约束薄膜组态. 如果应力的大小变得足够大, 薄膜将通过从基底界面某些部分脱粘而发生翘曲, 然后在这些部分偏离基底. 这个翘曲的部分就成为不受约束薄膜, 但是其余部分依然是部分受约束的.

图 1.1 总结的薄膜系统的分类是基于相对物理尺寸, 而没有涉及反映材料基本结构的任何长度尺度. 这种长度尺度通常与材料特定的化学组成有关, 而且尺度可依赖于形成材料结构的制备方法. 例如, 对多晶体薄膜来说, 本征长度尺度至少包括原子单胞的尺寸、晶体缺陷的间距和晶粒尺寸. 这样, 应该根据比较薄膜结构的微小尺寸和组成的材料的绝对长度尺度特征来考虑薄膜组态的次分类.

当薄膜的厚度同基底厚度相比很小时(一般是 50 倍或更多), 它代表力学上的薄膜. 在这种情况下, 薄膜材料或者没有本征结构长度尺度(如非晶薄膜情况), 或者薄膜厚度远大于所有特征微结构长度尺度, 例如晶粒尺寸、位错、胞尺寸、沉淀物或颗粒间距、位错环直径、位错运动的平均自由程或磁畴壁尺寸. 这些结构(典型的厚度是几十或几百微米)通过等离子喷涂或物理气相沉积在基底上, 或薄层通过焊接、扩散焊、爆炸复合、烧结或高温自蔓延合成结合在基底上. 当然, 这个定义只有当微结构的尺寸尺度小于薄膜厚度时成立. 为了分析这些力学薄膜中的应力、基底曲率和断裂, 在很大范围的实际情况中要使用连续介质力学方法.

当材料结构的小尺寸与特征微观尺寸尺度相当时, 薄膜被认为是微观结构薄膜. 在微电子器件和磁存储介质中使用的多数金属薄膜都是微观结构薄膜的例子,

其中薄膜厚度远大于原子或分子尺寸。虽然在这些情况下，薄膜厚度一般只包括几个结构单元，薄膜的平面尺寸远大于特征微观尺寸尺度。与力学薄膜相比，这些薄膜的力学性能更强烈地受到诸如平均晶粒尺寸、晶粒形状、晶粒尺寸分布和晶体学织构等因素的影响。晶粒与晶粒之间晶体取向的变化和热、电、磁、机械性能的晶体各向异性也对微观结构薄膜的整个力学响应有更加明显的影响。在这本书中详尽地考虑了微观结构薄膜的机制和力学。在基底表面上，微观结构薄膜可以制备成线或条的图案，这种情况下每条线的横截面尺寸都与微观单元尺寸相当，对外延结合于较厚基底上的单晶薄膜来说，只有晶格是微观上有意义的尺寸。因此，这种薄膜一般即使在薄膜厚度仅为原子单胞尺寸的几倍时也被当作是微观结构薄膜。在第 6 章将研究这种结构。

原子级薄膜构成的层的厚度与一个或几个原子层相当。表面上吸收的单层气体或杂质原子就是原子级薄膜的例子。在这里，原子间势和表面能将可能比宏观力学性能和变形微观机制更影响薄膜的力学响应。

1.2 薄膜沉积方法

物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)是将材料原子逐个地从一个或多个源转移到基体上的沉积薄膜生长表面的最普遍的方法。气相沉积描述任何一个浸在气相中的固体由于材料从气相转移到固体表面而使其质量变大的过程。沉积过程通常在真空室中进行以便能够控制气相成分。如果气相通过物理方法产生而没有化学反应，这个过程被分类为 PVD；如果被沉积的材料是化学反应的产物，这个过程被分类为 CVD。为了尽力平衡基于薄膜纯度、结构质量、生长速率、温度约束和其他因素所要求的各种策略的利弊，已经发展了许多不同的基本气相沉积方法。在这一节里，将对这些制备方法的显著特点做一简单介绍。如在本章的后面几节中将要介绍的，由于薄膜中的应力状态强烈地受其沉积历史的影响，制备是具有普遍意义的问题。

1.2.1 物理气相沉积

物理气相沉积是一种凭借物理过程(例如蒸发、升华或离子撞击靶材)促使原子从固体或熔融的源转移到基体上的技术。蒸发和溅射是两种应用最广泛的沉积薄膜的 PVD 方法。

图 1.2 示意地描述了蒸发沉积的基体特征。在这个过程中，对蒸发源提供热能使原子蒸发沉积在基底上。蒸发源组态是用来集中源材料附近的热，而避免周围物质受热。

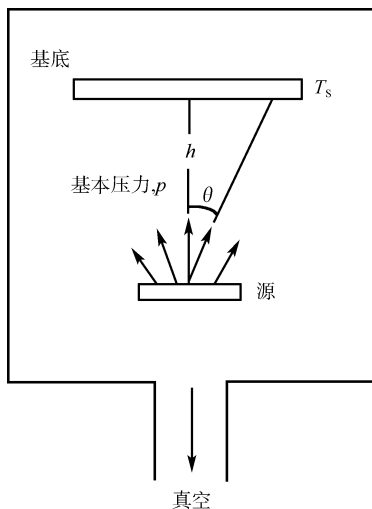


图 1.2 气相沉积系统的基本特点示意图

源材料的加热可通过几种方法的任何一种实现,最简单的是附着被蒸发材料的难熔金属线或带的电阻加热,较大体积的源材料可置于难熔金属、氧化物或石墨坩埚中利用电阻加热、高频感应加热或电子束蒸发。被蒸发的原子运动通过蒸发室中被降低的背景压力 p 凝聚在生长表面上。薄膜的沉积速率 R 通常用单位时间到达基底单位面积的原子数,或用沉积薄膜材料一个完整的原子层所需时间,或用薄膜生长表面的平均法向速度来表示。沉积速率或流量是从源到基底的运动距离、基底表面的撞击角、基底温度 T_s 和基本压力 p 的函数。如果源材料(例如Cr、Fe、Mo、Si和Ti)升华,在其熔点之下就可获得足够高的蒸气压,因此可采用固态源进行蒸发沉积。另一方面,对于大多数金属来讲,不能在熔点或熔点以下获得足够高的蒸气压(约 10^{-3} torr 或 0.13 Pa),源必须加热到液态,以获得适当的沉积条件。

金属合金,如Al - Cu, Co - Cr 或 Ni - Cr, 通常能够由单一的加热源直接被蒸发。如果合金的两种组分以不同速率蒸发会造成熔体中的成分变化,可以采用保持不同温度的两个不同的源,以保证均匀沉积。与金属和合金不同,无机化合物蒸发时,气相成分往往与源成分不同,所致的分子结构引起薄膜的化学计量也不同于源。实际上所有材料的高纯薄膜都可通过电子束蒸发在真空中沉积。

分子束外延(MBE)是蒸发法中的一例。这种生长技术可以为研究提供理想的质量特别好的薄膜材料。不过,与其他方法比较,MBE的生长速率非常低,这限制了它在器件制备上的应用。在分子束外延中,薄膜的沉积可在超高真空中

(10^{-10} torr 或 1.33×10^{-8} Pa)精确控制在原子水平. 基底晶片置于超高真空室中, 用低能离子束简单溅射去除表面污染, 紧接着的步骤是高温退火以弛豫制备过程中对生长表面造成的任何损伤, 随后将基体冷却至生长温度, 一般在 $400 \sim 700$ °C, 通过把薄膜材料的离子束, 如果需要的话还有掺杂物的离子束引向基底的生长表面, 生长就开始. 材料被加热到远高于基底温度时, 原子束从装有生长材料的坩埚中激发出来, 从而诱发蒸发和凝聚. 薄膜冷却后可通过透射电子显微镜或 X 射线衍射检测. 如第 2 章中所述, 沉积过程中薄膜中内应力演变的全部历史可通过原位监控沉积薄膜的基底的曲率变化而得到.

在溅射沉积中, 溅射气体离子 (通常为 Ar 气)在所加电场的作用下被加速至高速轰击靶材. 当离子轰击阴极和撞击中性气体原子时释放二次电子, 随系统中直流电压的增加, 电荷载体的初始浓度急剧增加. 通过这种雪崩效应产生了临界数目的电子和离子时, 气体开始发光, 放电变成自持续. 轰击制备薄膜的靶或源材料的气体离子, 把表面原子轰出, 在真空室中形成蒸气. 靶材指的是阴极, 因为它和直流电源的负极相连接. 图 1.3 表示溅射沉积系统的基本元素. 真空室被抽真空后, 为了维持可见的辉光放电, 引入压力大约为 $13.3 \text{ Pa}(10^{-1} \text{ torr})$ 的 Ar 气. Ar^+ 离子轰击靶材或阴极, 随后的动量转移使靶源的中性原子被轰出, 这些原子通过放电运输, 在基体上凝聚, 形成薄膜生长.

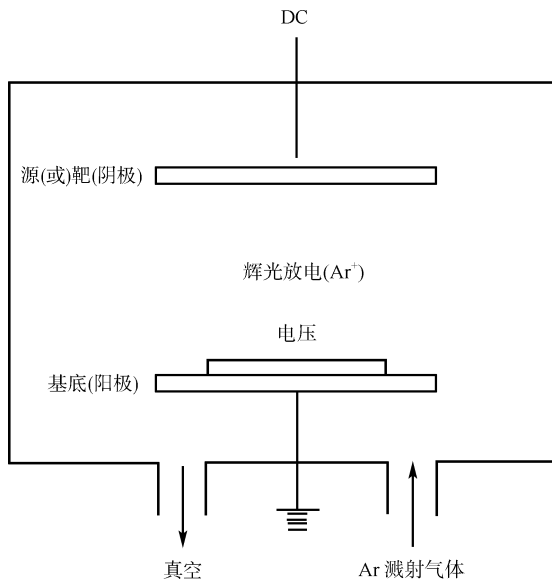


图 1.3 直流溅射沉积系统的基本特征示意图

在不同的实际应用中, 有几种不同的溅射方法被广泛用于薄膜的沉积: 直

流溅射(通常也称为阴极或两极溅射); 射频(rf)溅射, 频率一般在 5~30 MHz 范围内; 磁控溅射, 即在基底与靶源之间施加一个磁场, 与平行或垂直取向的电场叠加; 偏压溅射, 即或是负的直流偏压或是射频偏压施加于基底上, 以改变入射电荷种类的能量和流量。

如 Ohring(1992)所述的例子, 薄膜沉积的溅射过程与蒸发过程之间有许多明显的差异。蒸发是一个热过程, 沉积材料的原子以很低的动能到达生长表面, 而溅射时, Ar^+ 离子对靶源的轰击使被驱出的源原子获得高动能。虽然溅射沉积促进了到达原子的高表面扩散率, 由于原子的高能量同样也导致了沉积表面更多的缺陷形核和损伤。当蒸发发生在高真空时($10^{-6}\sim 10^{-10}$ torr 或 $1.33\times 10^{-4}\sim 1.33\times 10^{-8}$ Pa), 溅射原子迁移通过一个压力约为 0.1 torr (13.33 Pa)的高压放电区。溅射沉积薄膜比蒸发沉积薄膜通常含有较高的杂质原子浓度, 而且易被溅射气体污染。因此, 溅射沉积不适合于薄膜的外延生长。

对于多晶体薄膜, 溅射沉积产生的薄膜晶粒结构通常具有多种晶体学取向而无择优织构, 但是, 蒸发沉积导致严重的织构膜, 这种膜的晶粒尺寸一般远大于溅射膜的晶粒尺寸。同蒸发沉积相比, 溅射沉积在保持化学计量和薄膜厚度均匀性方面提供了较好的可控性, 在沉积任何晶体或非晶材料方面也具有灵活性, 这些问题将在 1.8 节中更详细地讨论。

1.2.2 化学气相沉积

化学气相沉积是一种多样性的沉积技术, 它提供一种生长单质和化合物半导体、金属合金和不同化学计量的非晶或晶体化合物薄膜方法。如图 1.4 所示, 这种方法的基本原理是在所制备薄膜材料的易挥发化合物与其他适当气体之间发生化学反应, 以便于不易挥发的固体薄膜的原子易于沉积在基底上。CVD 过程的化学反应可以包括热解或还原。

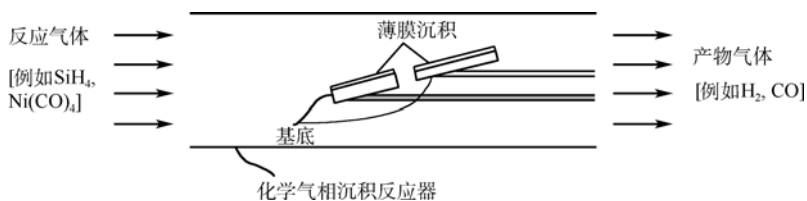
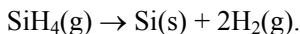
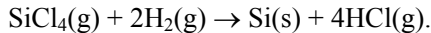


图 1.4 化学气相沉积开放反应器系统基本特征示意图

考虑在 Si 基底上制备非晶或多晶 Si 膜, 这里 650 的热解导致硅烷气体按下面的反应分解:



氢气被用做高温还原反应中的还原剂，也可用来在 1200 在单晶 Si 基底上制备外延生长的 Si 膜，其反应式如下：



外延生长的本质将在本章后面详细描述。

如同 PVD, CVD 中蒸气过饱和和影响薄膜的形核速率，基底温度影响薄膜的生长速率。这两个因素一起影响外延生长的程度、晶粒尺寸、晶粒形状和结构。低的气体过饱和度和高的基底温度促进基底上单晶体薄膜的生长，高的气体过饱和度和低的基底温度将导致较少共格的，有可能是非晶薄膜的生长。低压 CVD (LPCVD)、等离子增强 CVD (PECVD)、激光增强 CVD (LECVD) 和金属有机 CVD (MOCVD) 是在许多情况下为了获得特殊目的而使用的不同 CVD 工艺。

1.2.3 热喷涂沉积

概括地说，薄膜制备的热喷涂过程是指将熔融的颗粒束撞击至生长表面上这样一种沉积条件范围。图 1.5 说明的这个过程是用热等离子弧或燃烧火焰熔化和加速金属、陶瓷或它们的混合物颗粒，形成定向的束流高速撞击基底。颗粒撞击生长表面的突然减速导致颗粒的侧向散开和快速凝固，在很短时间内形成“板条”。“板条”的特征是由撞击熔滴的尺寸、化学性质、速度、熔化程度和撞击角，以及基底表面的温度、成分和粗糙度决定。熔滴连续撞击将导致沉积中层状结构的形

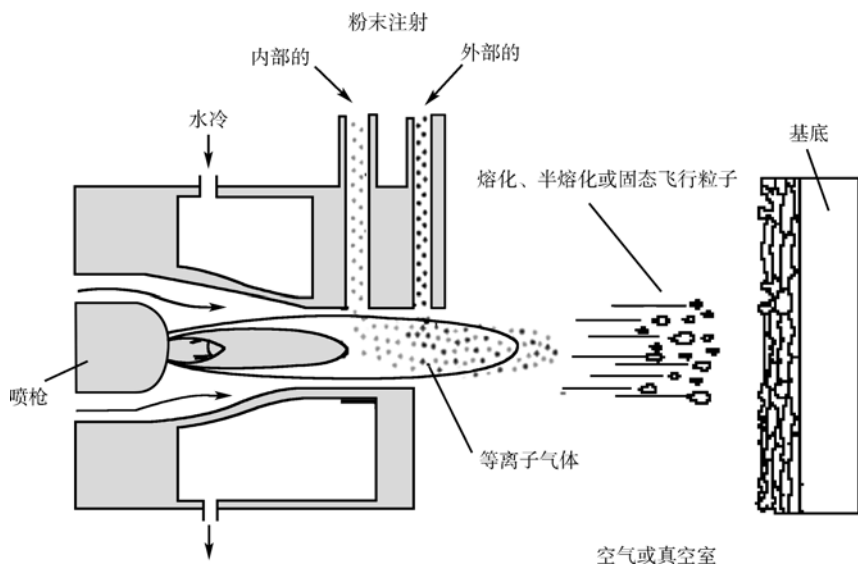


图 1.5 热喷涂工艺的示意图

成。金属热喷涂过程中颗粒的氧化也导致沿“板条”边界形成孔洞和污染。沉积层中的淬火应力和热错配应力可通过沿“板条”间的边界形成微裂纹或孔隙，并通过被沉积材料的塑性屈服或蠕变部分释放。有几种不同类型的热喷涂工艺，这方面的综述见 Herman 等(2000)。

厚度方向成分连续或渐变的涂层可通过利用多种喷嘴，依靠调节喷涂时沉积混合物组成相的流动速率而获得，就像 Kesler 等(1997)描述的那样。或者，在喷涂时也可适当地控制不同组成相的喂料速率，以便在基底上沉积梯度层。通过操控工艺参数和沉积条件可沿沉积层厚度方向引入梯度分布的孔洞。

等离子喷涂技术提供了一种简单的、经济的喷涂方法，在不同基底上沉积几十到几百个微米厚的金属和陶瓷涂层，用于热障或绝缘涂层，典型的等离子喷射涂层是多孔的，其密度仅为理论密度的 85%~90%。

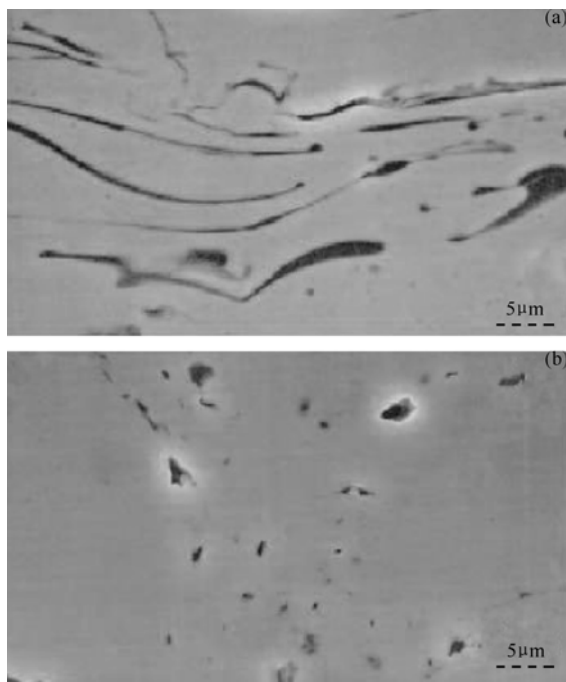


图 1.6 在 1020 钢基底上等离子喷涂 NiCrAlY 涂层的扫描电镜照片(经允许复制自 Alcalá 等(2001)). (a) 具有板条间裂纹的空气等离子喷涂层，裂纹的起源可追溯到沉积过程中涂层材料中 Al 的氧化; (b) 同一种材料的真空等离子喷涂层，这里没有板条间微裂纹

为了满足同基底有强结合力的高密度涂层的应用需要，可使用 *低压等离子喷涂*，喷涂在低压工作的惰性气体室中完成。*真空等离子喷涂*是另一种热喷涂过程，