

微电子技术中的薄膜材料

曲喜新

(电子科技大学材料科学与工程系,成都 610054)

随着微电子技术的发展,各种电子整机的面貌发生着迅速的改变,并且还在不断地出现着前所未有的新型整机,因此人们越来越想了解导致这种情况的材料基础——薄膜材料。本文扼要地介绍了现在微电子技术中的常用薄膜及其制造技术的新进展,接着重点概述了在国际上特别受人重视的几种新型薄膜。

一、薄膜材料是微电子技术的基础

当人们漫步在高科技的商品市场上时,会惊奇地看到许多小巧美观、令人向往的电子整机,如袖珍型电视机,盒式录相机,微型计算机等等。这些产品之所以能够及时问世,是由于微电子技术的迅速发展,是由于微电子技术已经发展到现在的超大规模集成电路及其微组装阶段。在微组装中使用多层布线板、各种微型片式元器件(含各种集成电路)和表面安装技术(SMT)。

若剖析一下这些新奇的电子整机,不难发现,它们各个部分所用的材料基本上是薄膜材料,使用的技术属于微电子技术,因此可以说,薄膜材料是微电子技术的基础。

二、现在常用的薄膜材料

和其他材料一样,薄膜材料也可按成分、结构、性能、用途和制造方法来分类。按成分,现在用的薄膜有元素金属薄膜、合金薄膜、元素半导体薄膜、化合物半导体薄膜、氧化物薄膜、氮化物薄膜、有机聚合物薄膜、混合物薄膜等。按组织结构,则分为单晶薄膜、多晶薄膜和非晶薄膜。在多晶薄膜中,又按微小晶粒相互取向排列的情况,分为无规取向、一维择优取向和二维择优取向三种薄膜。对一维择优取向的薄膜常称为纤维状或柱状薄膜。二维择优取向的多晶薄膜虽然在结构上已经接近于单晶薄膜,但因为有晶界,所以还不是单晶薄膜。

对薄膜来说,现在广为采用的分类方法是

置。目前和国外最先进的实验室相比仍有较大的差距,但总的说来,还能跟得上国际先进潮流。从当前自由电子激光应用的形势看,我们国家还是一个空白,与国外相比已有了相当的差距。考虑到我们的国力,目前不可能花费巨资建造数台自由电子激光装置,应用研究领域也不可能全线出击,唯一可取的办法是花少量的经费进行跟踪研究,跟上该领域前进的步伐,参与世界对话,待北京建造的自由电子激光装置完工后,我们就能立即组织力量攻关突破,可以预计,自由电子激光一定是一门发展速度快、

成果多、学科渗透广、应用范围宽的综合性强技术,未来的诺贝尔奖的获得者或许会在该领域中产生。

- [1] J. Spector et al., *Solid State Commu.*, 69(1987), 1093.
- [2] W. M. Dennis et al., *J. Opt. Soc. Am. B.*, 6(1989), 1045.
- [3] J. Kaminski et al., *J. Opt. Soc. Am. B.*, 6(1989), 1030.
- [4] J. Ristein et al., *J. Opt. Soc. Am. B.*, 6(1989), 1003; 6(1989), 1045.
- [5] J. Kaminski et al., *Appl. Phys. Lett.*, 52(1988), 18.
- [6] G. Baldacchini et al., *Nucl. Instr. & Meth., A*, 239(1985), 421.
- [7] R. Luis et al., *Nucl. Instr. & Meth., A* 239(1985), 439

表 1 常用的电子薄膜

类别	薄膜材料
超导薄膜	Nb, NbN, Nb ₃ Sn, Nb ₃ Ge, Nb ₃ Si; LaBaCuO 系, YBaCuO 系, BiSrCaCuO 系, TlBaCaCuO 系等
导电薄膜	Au, Al, Cu, Cr, Ni, Ti, Pt, Pd, Mo, W; Al-Si, Pt-Si, Mo-Si, Cr-Cu-Au, Ti-Cu-Ni-Au, ZnO, In ₂ O ₃ , SnO ₂ , TiO ₂ , Cd, SnO ₄ .
电阻薄膜	Cr, Ta, Re; NiCr, SiCr, TiCr, TaAl, TaSi, ZrB ₂ ; Ta ₂ N, TiN, TaAlN; SnO ₂ , In ₂ O ₃ ; Cr-SiO, Cr-SiO ₂ , Au-SiO, AuSiO ₂ , Ta-Al ₂ O ₃ .
半导体薄膜	Ge, Si, Se, Te; SiC, GaAs, GaP, GaN; ZnO, ZnSe, ZnTe. ZnCdS, CdSe, CdTe, CdS, PbS, PbO ₂ , Mn-Co-Ni-O; a-Si: H, As, S, As ₂ Se ₃ , As ₂ Te ₃ , GeTe.
介质薄膜	BN, AlN, Si ₃ N ₄ ; ZnS; BeO, Al ₂ O ₃ , SiO, SiO ₂ , TiO ₂ , HfO ₂ , ZrO ₂ , PbO, MgO, Y ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ ; BaTiO ₃ , LiNbO ₃ , PbTiO ₃ , PLZT.
绝缘薄膜	Si ₃ N ₄ , SiO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Ta ₂ O ₅ , PIQ
保护薄膜	Si ₃ N ₄ , SiO, SiO ₂ , PSG, BPSG, PIQ
铁电薄膜	BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , PZT, PLZT
磁性薄膜	R ₂ Fe ₂ O ₇ (R 为稀土金属), MFe ₂ O ₄ (M 为二价金属元素) Ni, Co, NiCo, NiFe, NiMn, FeCo, γ-Fe ₂ O ₃ ; RFe, RCo, (R 为稀土金属元素)
压电薄膜	ZnS, ZnO, AlN, LiNbO ₃ , PZT; ZnO-AlN, SiO ₂ -LiNbO ₃ ,
热电薄膜	TGS, LiTaO ₃ , PbTiO ₃ , BaTiO ₃ , PZT, PLZT, PVF ₂ , Sr _x Ba _{1-x} Nb ₂ O ₆
光电薄膜	Si, InP, GaAs, CdTe, CdS, Al _x Ga _{1-x} As; a-Si: H, a-SiGe, a-SiSn, a-SiC
光电薄膜	ZnO, GaAs, LiN ₂ O ₃
磁电薄膜	Ge, Si, InSb, InAs, GaAs
磁光薄膜	TbFeO ₃ , Y ₃ Ga ₅ Fe ₃ O ₁₂ ; MnBi, PtCo, MnCuBi; GdCo, GdFe, TbFe, GdTbTe

按用途来分类。由于薄膜的性能决定着它的用途，所以按用途的分类中已经包含有按性能分类的意思。按用途分，现在常用薄膜分为电子薄膜、光学薄膜、机械薄膜、装璜薄膜等。显然是，电子薄膜着重于它的电磁性能，光学薄膜着重于它的光学性能，机械薄膜着重于它的力学性能等等。

在电子薄膜中，分为超导薄膜、导电薄膜、电阻薄膜、半导体薄膜、介质薄膜、绝缘薄膜、保护薄膜、铁电薄膜、磁性薄膜等。此外，还有一些耦合效应，如压电效应、热电效应等比较强的薄膜，而称为压电薄膜、热电薄膜、光电薄膜、电光薄膜、磁电薄膜、磁光薄膜等。因为有不少薄膜具有两种或多种优良性能，它们可以有几种用途，所以它们可能同时属于几类薄膜。

按定义，无论何种薄膜，只要它有一个性能（如导电性能、极化性能等等）对外界条件（如气压、温度、光强等）变化敏感，都可以用作敏感薄膜，制造敏感元件和相应的传感器，所以上面没有将敏感薄膜单独划分为一类，以上各类薄膜中都包含有敏感薄膜。

随着尖端技术的发展，对电子元器件及其电路的要求越来越高。因此，有时单一成分的一层薄膜满足不了要求，而发展了各层成分不同的多层复合薄膜。

现在常用的电子薄膜如表 1 所示。该表清楚地显示出，不用说整个薄膜材料，就是单指电子薄膜来说，也已经是一大类材料，况且新型薄膜还在不断涌现。因此，各科技先进、工业发达的国家都非常重视这类材料，大力促进其发展。

需要指出,薄膜材料不但是微电子技术的基础,而且与光电子技术、超导电子技术、传感技术等密切相关。例如,很难设想,没有合格的光学薄膜,而能实现集成光路;没有优良的高T_c超导薄膜,而能制造出液氮温区的比现有计算机更小、更快的超导计算机。

三、薄膜制造技术的新进展

由于薄膜材料的用途越来越广,在高技术领域越来越重要,需要制造性能优异、甚至独特的各种薄膜,因此促使薄膜制造技术不断的发展。近年来在这方面有不少进展,概括起来,可以归纳为两个方面。一是从原理上研究出新的制造方法,二是对现有方法所用设备加以改进,以便能适应特殊要求或批量生产。

从原理上来讲,制造薄膜的方法分三类,即是气相法、液相法和固相法。现在用的最多的是气相法。该法的实质是由原始材料的气化原子和分子,在固体表面凝结、分解或合成固态薄膜。由于空气分子使气化原子发生散射,影响其运动,以及还可能与气化原子发生化学反应,形成非目的性化合物,所以气相法制膜都是在真空条件下完成的。

在气相法中又分为物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)。前种方法的成膜过程主要是物理过程,而后种方法则主要是化学过程。在前种方法中,又分真空蒸发法、分子束外延法(MBE)、离子镀膜法和溅射法。

真空蒸发法是将形成薄膜的原材料放入容器(蒸发器),然后抽真空,加热容器使原材料气化,气化原子和分子入射到固体(称为衬底或基片)表面,凝结成固态薄膜。近年来,该法的改进主要是在蒸发源上。为了抑制或避免薄膜原材料与蒸发加热器发生化学反应,改用耐热陶瓷坩埚,如BN坩埚。为了蒸发低蒸气压的原材料,利用电子束加热法或激光加热法。因为这两种加热法只集中于材料的局部加热。为了制造成分复杂或多层复合薄膜,发展出了多源共蒸发或依序蒸发法。除了蒸发源上的改进以

外,为了方便地制造化合物薄膜或抑制薄膜成分对原材料的偏离,产生了反应蒸发法。该法是向真空室中注入反应气体,使蒸发源蒸发出的原子或分子与反应气体分子在基片上结合,形成化合物薄膜。

分子束外延法是制造单晶薄膜的一种方法,现在主要用来制造III-V族化合物(如GaAs)薄膜。在单晶基片上形成单晶薄膜的方法称为外延法。单晶薄膜是制造电子器件和单片集成电路所必需的材料。从本质上讲,分子束外延法属于真空蒸发法,它与一般真空蒸发法所不同之处只是在真空度和蒸发源上。为了得到优良的外延薄膜,必须减少残留气体分子对基片的吸附,因此需要超高真空条件。它所用的蒸发源是由称为努森池的容器制成。这是一种封闭容器,将其整体加热到同样温度,使蒸发材料从容器的小孔中射出,故蒸发物成为具有一定方向性的分子束向外喷射。其方向取决于小孔和它的喷嘴。为了控制薄膜的结构、成分和膜厚,在分子束外延设备上装有自动的监控机构。因此,这是一种超精密成膜方法,可以用来制作超晶格薄膜。

现在的分子束外延设备常是多束的设备,并且还可引入反应气体。因为只有这样,才便于制造化合物或多层的复合单晶薄膜。

离子镀膜法是使蒸发原子进入等离子体状态,并使其达到部分离子化,然后离子、受激原子和中性原子在基片上成膜。产生等离子体的方法是在真空蒸发设备中,设置高频线圈,真空室中已引入的气体(0.01333—0.1333Pa)在高频电场作用下,发生电离。为了控制薄膜的性质,可使基片为负电位,加速离子。该法的最大特点是促进原子间的化合。另一种方法是离子束蒸发法。该法与上法不同处是使蒸发原子部分离子化,利用的是蒸发原子间的相互碰撞,而不是外加高频电场。其具体方法是使蒸发材料从带有小孔和喷嘴的高温蒸发源中射出。

溅射法属冲击蒸发型或动量交换型的蒸发方法,其基本原理是使加速粒子轰击蒸发源(靶),通过动量交换,击出靶的原子。所用的加

速粒子可以是电子、离子或中性粒子,但现在常用的是惰性气体 Ar 离子。

溅射装置的基本结构是在真空室中对向设置两个电极,一个电极作靶,在另一电极上放置基片。在溅射制膜时,先抽真空,然后注入适当气压的 Ar 气,在靶上加负高压,产生辉光放电,正离子轰击靶体,使靶的部分原子发生气化,并通过等离子体到达对面的基片上,形成薄膜。

近年来在溅射法中有两项重大进展,即是改用磁控靶和引入反应气体,而成为磁控溅射和反应溅射。磁控靶的结构是在靶的背面设有磁体,产生出与靶表面平行的磁场,该磁场正交于靶和基片间的电场。磁控溅射的突出优点是明显地降低了辉光放电电压,提高了成膜速率和薄膜质量。反应溅射的突出优点是利用真空室内混入 Ar 气中的反应气体(如 O_2 、 N_2 等),在基片上与溅射来的原子发生化学反应,形成化合物薄膜。此外,近来还由单靶磁控溅射发展到多靶磁控共溅射。由于这些发展,使磁控反应溅射法的应用日益广泛和深入,例如现在已成为高 T_c 超导薄膜的主要制造方法。

为了避免上述溅射法中的放电气体混入薄膜,可以利用离子源产生离子束,轰击靶体,发生溅射,即是离子束溅射法。现在已由单离子束溅射发展到多离子束共溅射。由于该法具有优良的可控性能,可与 MBE 法相比,故可用来制造高熔点材料的超晶格薄膜。

化学气相沉积法(CVD法)的原理是把含有待制薄膜成分中一种以上的气体,从储气瓶中导入真空室,然后加热气体,使其发生化学分解或合成,产生低蒸气压物质,在基片上析出成膜。由于气体常需要加热到高温(如 1000°C 左右),故改用其他能量代替热能的方法。例如用电磁波能,使气体等离子体化,并在等离子体中凝聚成低蒸气压物质的方法,称为等离子体化学气相沉积法(PECVD法)。把用的电磁波能换成微波能量时,可显著地提高离子化效率,故产生了微波放电等离子体 CVD 法。利用光照代替热能的方法有紫外光 CVD 法和激光 CVD 法。该法与等离子体 CVD 法的不同处在于,

在后者中利用电子与气体分子碰撞产生离子,并且还将离子加速,因而薄膜或基片易受损伤。而在光 CVD 法中,几乎不产生离子,因光激活而产生的原子团成为形成薄膜的主体。

上述光 CVD 法是利用光激活反应分子,产生光化反应。此外,还可用激光直接照射基片,因基片被热而吸附其上的分子发生分解,而析出薄膜。

用金属有机化合物为原料的化学气相沉积法称为 MOCVD 法。用该法可能在较低的温度($\leq 500^\circ\text{C}$)下直接合成高 T_c 超导薄膜,达到与半导体工艺相容。

除了上述制膜方法以外,还有近年来颇受人们注意的溶胶-凝胶(SOL-GEL)法、液相-气相-固化法等多种方法。

四、特别受人重视的几种薄膜

1. 高 T_c 超导薄膜

因为超导薄膜是超导微电子技术的基础,所以从 1986 年报道高 T_c 氧化物超导材料以后,很快展开了对高 T_c 氧化物超导薄膜的研究。经过三年多的深入研究,在国际上达到的比较稳定的水平(如表 2)

表 2

YBaCuO 系薄膜	$T_c(0) = 92\text{K}$	$J_c = 1 \times 10^6 \text{A/cm}^2$
BiSrCaCuO 系薄膜	$T_c(0) = 110\text{K}$	$J_c = 1 \times 10^6 \text{A/cm}^2$
TlBaCaCuO 系薄膜	$T_c(0) = 115\text{K}$	$J_c = 1 \times 10^6 \text{A/cm}^2$

薄膜面积最大者已达到 $\phi 30\text{mm}$ 。

在基片方面,许多研究已经表明,用 SrTiO_3 或 ZrO_2 、 MgO 作基片较好,用 Al_2O_3 时,薄膜的超导性能较差,用 Si 基片时更差。但是,前者的介电常数太大、高频损耗角正切偏高,不适用于高 T_c 超导元件和集成电路。

在超导薄膜的图形制备方面,对 YBaCuO 系薄膜,用聚焦 Ar 离子束(FIB),已刻蚀出线宽 $0.3\text{—}0.8\mu\text{m}$ 的图形。但刻蚀后,薄膜超导性能显著下降,如线宽为 $1.3\mu\text{m}$ 的 YBaCuO 系

薄膜的超导性能降为: $T_c(0) = 81\text{K}$, $J_c(77.3\text{K}) = 1.9 \times 10^4\text{A/cm}^2$.

在制膜方法方面,已显示出射频磁控溅射法较好。另外,对刻蚀后的薄膜,可用激光束调整其超导性能。为了尽早达到实用化,特别是为了达到与半导体工艺相容,现在正在大力研究不经热处理的“原位”成膜技术和低温($< 500^\circ\text{C}$)成膜技术。

虽然在较短的时间内,在高 T_c 超导薄膜的研究上已经取得了如上所述的很大的进展,但是应该说,距离实用化还比较远,因为至今有关实用化的不少基本问题还没有得到多少研究。

现在看来,要达到实用化,首先是在比较实用的基面上,制造出面积比较大的性能优良的高 T_c 超导薄膜,最好是低温成膜,并且工艺上具有良好的一致性和重复性。除此以外,还需要研究薄膜的化学稳定性和长期稳定性,以及与其他材料的接触引出、互连和相容性等。显然,还需要研究它的图形制备技术。

高 T_c 超导薄膜在微电子学方面的应用将很多。例如,作为各种集成电路的布线、用来制它们的有源器件和无源元件,以及分立的超导晶体管 and 磁屏蔽等。但是现在看来,首先达到实用的将是高 T_c 超导薄膜微带线为基本技术的各种微波无源器件。

因为不但从理论上,而且从实用上仍然急需提高超导薄膜的超导性能,因此目前在国际上对高 T_c 超导薄膜的研究正在向纵深发展。

2. 超晶格薄膜

在单晶基片上,周期性地生长两种或两种以上成分不同的单晶薄膜,每个子层的厚度小于电子在材料中的平均自由程,但大于材料的晶格常数,一般为 $1\text{—}30\text{nm}$ 。由于在所用材料晶格周期上又叠加了在薄膜生长方向的一维周期性,故称这种薄膜为超晶格薄膜。

这种薄膜是在70年代发展起来的,很有发展前途,因为通过改变子层的成分和厚度,可以在原子线度范围内,人为地设计和制造新型材料。例如,可以用来制造化合物半导体混晶材料 GaAlAs/GaAs、HgTe/CdTe 等,以便制造半

导体激光器和红外探测器等。

制造这种薄膜的方法有分子束外延法、离子束溅射法等。

由于这种薄膜有许多优点,所以近年来又发展了金属超晶格薄膜和非晶半导体超晶格薄膜。非晶材料的结构是短程有序和长程无序,其短程的线度已达到超晶格的范围。但是,在制造非晶超晶格薄膜时却不象制造单晶超晶格薄膜那样,要求子层与子层、子层与基片之间晶格常数要匹配,也不需要严格的外延技术,而用一般的薄膜制造技术即可。这样,在工艺上就方便了很多。这也是非晶超晶格薄膜近年来迅速发展原因之一。

现在,已经报道了多种非晶半导体超晶格薄膜,如 a-Si:H/a-SiN_x:H, a-Si:H/a-SiC_x:H, a-Si:H/a-SiO_x:H, a-Si:H/a-Ge:H 等。从这些薄膜的特性来看,它们将在光电子器件上得到广泛的应用。

3. 超微粒薄膜

由于许多材料的粉体超微粒化以后,材料的性能得到很大提高,成本下降,所以超微粒化是当前不少材料的主要发展方向之一。

薄膜与块状材料相比,其显著特点之一是它的表面与体积之比很大,晶粒很小,只有 $50\text{—}80\text{nm}$,因而薄膜对外界的敏感程度较大,响应较快,是成为制造敏感元件、特别是集成化和平面化敏感元件的主要材料之一。

因为薄膜超微粒化以后,在原有薄膜特性上又加了超微粒特性和超微细结构特性,所以它的敏感性能特别优异,成为多种新型多功能传感器的主要材料。另外,还可用来形成分子筛。所谓超微粒特性是这种微粒的表面原子数与其总原子数之比很大,而且其活性很强。薄膜的超微细结构特性是薄膜的表面积特别大,这是因为在超微粒形成的薄膜中,充满了极为细微的开口孔道。

我们研制的 SnO₂ 超微粒薄膜经过多次的 X 射线衍射分析,证明晶粒(超微粒)的平均线度只有 8.5nm 。由于超微粒的表面原子所占比例很大,它们又很缺乏最近邻原子,因而超微粒

我国驻极体研究进展及其有关问题

孙 熙 民

(同济大学玻尔固体物理研究室,上海 200092)

本文根据我国近年来研究驻极体的情况,介绍一般进展和所遇到的问题。在驻极体材料中,叙述由材料外注入载流子和极性分子材料本身取向极化的两类电荷,介绍聚合物材料和新近开展研究的无机材料与复合材料。这些材料经过适当方法就可以制成驻极体,着重介绍高温栅控电晕注极方法,它是结合材料热处理和控制电荷均匀量值而获得稳定驻极体。为了鉴别驻极体的优劣,也介绍了测量和估算驻极体寿命的设备。文章中还分析宏观现象的有关机理。最后根据驻极体主要效应,阐述在微电子学,传感器件和生物医学等方面的应用和前景。

我国驻极体研究工作,早在 60 年代初期即已开始。虽然比某些国家晚了一些,但发展很快,特别是 80 年代以后,驻极体的研究与应用

已遍及各个科学技术领域。自 1983 年全国第二届电介质物理学术讨论会起到 1989 年 11 月成都第五届讨论会,每届都分设有驻极体专题

的表面活性很大,以致它们可以象原子或分子那样,成为物质的一种结构单元,相互聚积成“柔软”的链或体,构成带有周期性的聚积结构和具有某种几何形状的实体。用电子显微镜拍摄的薄膜表面和断面形貌像清楚地表明,我们研制的薄膜为柱状结构,各柱状晶粒的直径约为 $0.1\mu\text{m}$,且垂直于基片表面,其高度贯穿薄膜的整个厚度,各柱状晶粒之间为细长的孔洞,这就充分说明,各柱状晶粒都是由许多超微粒聚积而成的,在超微粒之间存在着极为细微的间隙,因而超微粒薄膜的开口孔道远多于一般的多孔薄膜,其气敏特性特别好,适合于高灵敏和多功能气体传感器。

很薄的超微粒薄膜还可以作气体分子筛,给气敏传感器以独特的选择性,如氢气传感器中的 SiO_2 超微粒薄膜。

4. LB 薄膜

LB(Langmuir blodgett)薄膜产生于 30 年代,但是直到 70 年代以来,由于其成膜技术日趋完备,实际应用前景良好,才受到了越来越多的重视。

LB 薄膜是一种由有机分子定向排列组成的单分子层或多分子层薄膜。其制法是将同时具有亲水基团和疏水基团的有机分子,接触水

面,使各分子定向的垂直站立在水面上,然后通过特殊的成膜设备,使这些分子相互连接,形成二维晶体,即 LB 薄膜。现在用的制膜原材料已有多种,如脂肪及其盐类、芳香族化合物和一些染料等。实验证明,原材料分子的亲水和疏水基团的性质差别大,易于形成稳定的 LB 薄膜。

在实际应用时,再设法把 LB 薄膜转移到基片上去。根据需要,转移到基片上的 LB 薄膜可以是单分子层,或是多分子层,可以是同种分子的多分子层,也可以是不同分子的 LB 薄膜组成的多层结构。

现在, LB 薄膜的实用化研究已取得了很大的进展,例如在 MIS 结构场效应器件、电致发光器件、生物传感器等方面的试用,都得到了良好的结果。此外,在非线性光学和集成光学方面,也有较好的应用前景。

虽然 LB 薄膜当前还有一些缺点,如所用有机分子带来的薄膜的熔点低、不稳定等,以及成膜技术不高造成的薄膜缺陷等。但是,随着研究的深入,其性能必将得到很大的改善,它在实际中的应用已经为期不远。除此以外, LB 薄膜技术是一种在分子层次上设计和制造新型材料的技术,它必将在分子工程中得到广泛的应用。