

内 应 力

引 言

很久以来,人们就已了解,在基底上生长的薄膜通常都存在很大的内应力^[1]。这些应力能够使薄膜产生裂纹(由张应力造成)或产生皱折(由压应力所造成)而破坏。例如对于应用在小电子器件中的薄膜这是很严重的妨碍。应力也可以引起某些特殊量的各向异性,例如铁磁薄膜的磁化^[2]或电介质薄膜的折射率^[3]。要求制备没有应力的金属和电介质两种薄膜大大推动了应力的研究工作。

1965年在克劳斯萨尔(Clausthal)召开的薄膜会议上坎贝尔(Campbell)^[4]作了截止到1965年以来所进行的研究成果的报告。1966年荷夫曼(Hoffman)也发表了很好的评论文章^[5]。

为了理解稍复杂的结果,按下列方式将产生应力的条件和过程进行分类是有帮助的(也见1965年坎贝尔报告)。

- I. 薄膜和基底的膨胀系数不同。
- II. 其他原子(例如剩余气体原子)结合或化学反应。
- III. 当外延生长时单晶基底晶格间隔和薄膜的差别。
- IV. 随着晶体尺寸变化原子间的间隔的变化。
- V. 重结晶过程。
- VI. 微观空隙和特殊的位错排列。
- VII. 相跃变。

所有这些条件和过程在凝聚和缓冷时发生。其实对于缓冷的性能至少从定性上可被理解(例如气体原子的结合和化学反应^[6-9]

或因晶格损坏而淀积)^[10]。但是对于凝聚时应力产生原因的理解至今还是很很不满意的,大量强烈影响薄膜生长的变量使得很难对不同作者所作结果进行比较。

这篇文章的目的在于探讨当薄膜在真空系统中凝聚时所观测到的应力现象。特别是对基于晶体生长的奥斯特瓦尔德(Ostwald)规律的新模型将进行讨论。

I 实验技术

所有直接的应力测量都是根据观察薄膜应力所产生的基底弯曲。在报告中各种方法由坎贝尔^[4]精辟地进行了概述。在这里仅提到相干光束叠加(全息术)也用来测量基底的曲率。与其他干涉方法相比较,这种技术具有这样的优点,即可以用到三维空间漫反射体。

最近,基底温度范围曾经扩展到非常低的温度。利用50微米厚5厘米长的铝箔,固定在与氩槽具有良好的热接触的一端上,它可以使基底所有部分在凝结时保持在低于16 K的温度^[12]。用这种方法可以研究在这样低温条件下凝聚的非结晶薄膜的应力行为。由于结晶所引起应力变化给出了有关非结晶相的密度的知识,在某些情形下可以给出亚稳定的变态的密度的知识。

II 实验结果

根据我们现在的知识,当凝聚时应力的发生并不限于一些特殊的物质,应力在金属与电介质薄膜两者之中都曾经被观察到,我们可以预料到,所有对凝聚过程有重要影响

的变量（例如薄膜厚度，剩余气体压力，凝结速率，基底温度和其他）也将会影响所产生的应力。由于本文的篇幅有限，不可能详细地考虑所有的问题，我们只打算对基底温度的影响进行详细的讨论，而对其他变量只给出简短的评论，外延生长将不考虑。

A. 薄膜厚度，剩余气体压力和凝聚速率。

除去某些情况外^[13]，薄膜在早期生长阶段由于凝聚原子的表面流动性都具有岛状结构，用一非常灵敏的测量技术发现甚至具有岛状结构的薄膜（氟化锂和银）都存在应力。

当进一步凝聚时，核互相接触并生长在一起。当这一过程进行时，特别高的应力曾经被观察到^[4,15]。这些高应力可能是由于重结晶过程（V）和当两个岛联结时内部原子之间的距离很大的变化（IV）而产生的。

随着薄膜厚度的增加应力通常变为常数值。张应力和压应力两种情形都曾观察到，张应力能够用凝聚时容易形成的微观空穴的存在（VI）来理解，然而压应力的形成在这种模型内就很难理解。

克洛克荷尔姆（Klokholm）和伯利（Berry）曾经对在十六种不同金属凝聚的薄膜中所观察到的内应力进行了系统的研究。他们假设应力是由于“隐藏在生长薄膜的增长表面后面不规则材料的强迫收缩和缓冷”所产生。在这种模型中（V）应力的大小是由最初产生的不规则总量和凝聚时缓冷的情况来决定。

剩余气体可以以不同的方式影响应力。首先气体原子可以与已经凝聚的薄膜结合在一起。通常，在这种方式中就会引起压应力。其次剩余气体可以阻止结晶过程并因此有利于微观空穴（VI）或亚稳定相（VII）的形成。

很少知道凝聚速率的影响，这个影响必需考虑到与剩余气体压力的关系，因为结合

原子的浓度随着凝结速率的增加而减少^[9]。平均颗粒的大小以及应力也依赖于凝结速率。

最后，必须注意，这里也存在凝聚原子入射角的影响。例如如果入射角变成大于 60° 时，在入射平面内对硫化锌曾观察到没有应力产生。因此明显的应力是在小角度凝聚时所形成的^[3]。

B. 基底温度。

对于全部凝聚过程，基底温度起着特别重要的作用，它分别控制着凝聚原子或分子的表面流动性并从而决定薄膜生长的紊乱度。在保持氮温度的基底上金属蒸汽的凝结就意味着材料进行急速冷却。在这样特殊的薄膜生长的条件下是有或没有应力产生这似乎是一个很重要的问题^[16]。史托利（Story）和荷夫曼^[10]研究了铜膜，它曾经凝聚在大约 120°k 以下温度的基底上，薄膜存在大约为 3.5×10^9 达因/厘米²的应力。我们曾经在大约 15k 以下的温度^[17]进行类似的测量。

图1表示当锡和铅凝结时铝薄条（50微米厚，1厘米宽和5厘米长）自由端的偏转相对薄膜厚度的函数。铝基底在所有部分甚至当凝结时都具有一个比 15k 还低的温度。即使在低的基底温度下薄膜（锡和铅）也产生非常大的应力（分别为 1.2×10^9 和 0.85×10^9 达因/厘米²）。^[18]

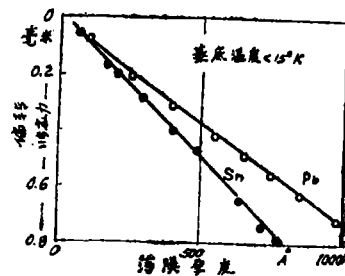


图1 当Sn和Pb凝结时，基底偏转和膜厚的关系。基底温度 15k 。

正如我们从在凝结后立即拍摄的电子衍射图形知道，这些金属甚至在氮的温度下都

以正常结晶相生长^[19, 20]。这些薄膜包含非常小的晶粒并具有如同从剩余阻力的测量所能看到的高度紊乱性。与这种高度紊乱性无关, 应力对于更高的基底温度具有同样的数量级^[18]。

应力作为基底温度的函数的定量研究看来是重要的。通过这些测量能够显示出, 当凝结时应力的建立是否在用任何方法时都与紊乱程度有关^[10]。在铜膜缓冷时这样一种关系曾经得到^[10]。

采用非常低的基底温度使得有可能研究另外明显重要的问题, 即对于应力的发生是否必须有结晶过程的问题。对于铍和铋在基底温度低于大约 20k 时它是可能冻结在非晶形相中, 这些非晶形相的衍射图形类似于液相的衍射图只呈现几个很宽环^[19]。

这些非晶形薄膜的应力行为表示在图 2 中(空心标志)。仅仅当岛状物连接时(平均厚度约 60 埃)内应力就产生, 以后生长的过程没有明显的应力。

另一方面, 如果基底温度比结晶温度高的话(对铍和铋大约是 20k)薄膜生长成结晶相, 同时呈现明显的应力(图 2 的实线)。

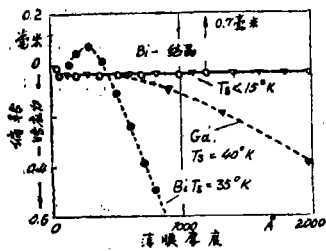


图 2 当 Bi 和 Ga 膜凝结时基底偏转随厚度关系, 实线—非晶形膜虚线—结晶化膜

非晶形的铋膜是非常不稳定的, 当凝结时随着薄膜厚度的增加经常发生自然结晶现象。当它结晶时大的压应力就发生(图 2 箭头方向)这种结果有力地表明铋的非结晶相具有一比正常结晶相更高的密度^[21]。为了详细探讨作为薄膜厚度函数的应力, 读者应该参阅原始文献^[18]。

在铍的情形, 结晶并不产生正常铍的细微变化, 但是有些变成亚稳定相^[18]。当结晶时, 很小的张应力发生, 这意味着亚稳定相的细微变化具有一个比非晶形铍膜更高的密度。

与刚刚讨论的实验有关, 应该注意到这些结果有力地排除薄膜表面温度显著增加的假设^[22]。如果这样一个表面温度的增加迅速发生的话, 那末冻结在非晶形相是不可能的, 当温度增加几度时结晶随后发生。

现在出现的问题是是非晶形铍和铋膜的无应力生长仅仅是铍和铋的特性还是非晶形相的较普遍的习性。为了回答这个问题必需研究其他的非晶形膜。如果结晶被一适当的外加金属的同时凝结所阻碍, 那末对其他材料也能冻结成非晶形相。用这种方法非晶形相就能稳定, 例如对于具有 10% 以上铜的锡和具有大约 12% 以上铋的铅。

图 3 表示具有 10% 铜的锡膜和具有 18% 铋的铅膜的应力在凝结时作为薄膜厚度的函数。这些非晶形薄膜生长时没有内应力(图 3 空心标记)。结晶温度对于锡膜大约是 30k, 对于铅膜大约是 40k。如果蒸汽凝结在一个保持比结晶温度显然高得多的基底上(这里是 80k)薄膜生成结晶相, 在这种情形应力(张应力)又重新建立起来。

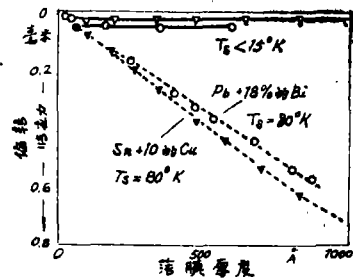


图 3 当 Sn+10% 的 Cu 和 Pb+18% 的 Bi 的膜凝结时, 基底的偏转。实线—非晶形膜, 虚线—结晶化膜

考虑到这些结果, 无内应力产生似乎是非晶形膜的一般习性。铋膜的最初测定似乎与这种假设相矛盾。众所周知, 铋膜也可以在低于 250°k 左右的基底温度下生长成非晶形相^[24]。图 4 示出两种铋膜在 15k 的基底上

凝结时应力之习性，薄膜显示出比较高的张应力。

然而矛盾并不是像乍看起来那么严重。为了解决这个矛盾，必须对“非结晶形”的意义给以很小的区别。锑的非晶形相是由 Sb_4 的分子所组成，因为锑的蒸汽在正常蒸发条件下几乎全部由 Sb_4 分子所组成。因此在非晶形锑膜中原子在短范围内的排列比液相更相似于晶体^[46]。而另一方面，上面谈到的其他四种金属多数是单原子蒸发。在这些金属的非晶形相中原子在短范围内的排列更

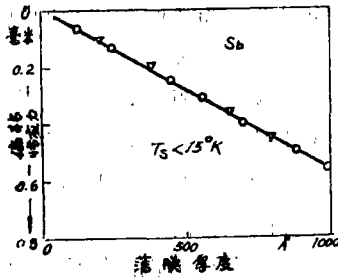


图4 当 Sb 膜凝结时基底的偏转，基底温度 $15k$ 。

类似于液相。这可能就是锑和其他四种金属之间本质的差别。

根据这些考虑我们更确切地提出假设：在短范围内的排列类似液相（冻结的液相）的非晶形相不产生内应力。

这种假设在“空穴模型”中对应力的起源能定性地给以解释。假设由很多小晶体所组成的薄膜包含比非晶相（亦即具有纯原子统计分布）生长时更多的微孔。这种假设看来是有道理的。

除现有结果的这种解释外，我们还应该基于晶体生长的奥斯瓦尔德规则（跃变规则）来讨论应力起源的其他模型（VII）。

C. 凝结时的相变是产生内应力的原因之一。

所谓的晶体生长状态的奥斯瓦尔德规则^[27]是：由蒸汽生长成的晶体不一定必需形成在现有条件下是稳定的相，在一定阶段，有些可以生长成处于蒸汽和稳定相（即在液

温相）之间的亚稳定相。这种亚稳定相在凝结时或者可能逐步地转变为稳定相（例如，对某一特殊尺寸的颗粒稳定的机理不能在任意长的时间都行）或者甚至对于很大的薄膜厚度都可以冻结住。

假定这个多次证实的经验规则^[28, 29]支配着薄膜生长那末在蒸汽相之后首先生成的应该是液相。在镓和铋的情形（也有可能适用于加有别种原子的其他金属）这种液相能够在温度相当低的基底上冻结。对于大多数纯金属来说，平均厚度大于50埃时薄膜的亚稳定相都是不稳定的。但是在特殊条件下当凝结时薄膜可能要经过这样一个亚稳定相。在这种情形内应力可以从液体和固体的密度差别而产生。多数金属熔融时具有减少的密度，这点和通常所观测到的张应力的事实是一致的。这种考虑应该预期得到的一个结论是在液相冻结（好像首先形成的相）因为没有任何的相转变则不会出现内应力。非晶形镓、铋、锡和铅的结果与这个概念是一致的。

为了检验这种模型，熔化时密度增大的材料是特别有趣的。对于这些材料应该期望得到压应力。镓和铋是这样的物质。对于镓在 $140k$ 到 $200k$ ^[22] 之间的基底温度下压应力曾经被观察到。然而对于铋在我们的测量中^[18]不能出压应力。现在还不能断言对于铋^[30]和锑在更高的基底温度下（分别为 $45^{\circ}C$ 和 $95^{\circ}C$ ）压应力是否能观察到以确定这种模型。有一些疑问，因为像铜^[32]镍^[2]或坡莫合金这样一些金属在提高基底温度时也出现压应力。

总之，我们可以说，基于奥斯瓦尔德规则产生相变的假定所得到应力起源的模型可以解释一些用其他模型很难理解的一些结果。但是必须指出，这种模型也不是普遍可以应用的，例如铋膜在结晶相生长时具有张应力这一事实就不能用这种模型来解释，对这种试验必须用空穴模型来解释。

译自“*The Journal of Vacuum Science and Technology*” Vol.6, No4 p 606 1969
(李懋廉译 施评治校)