



## 第七章 薄膜的物理性质

- 7.1 薄膜的力学性质
- 7.2 薄膜的电学性质
- 7.3 薄膜的光学性质
- 7.4 薄膜的磁学性质
- 7.5 薄膜的热学性质



### 7.1 薄膜的力学性质

薄膜的主要力学性能:

- { 附着性质—由薄膜成长的初始阶段
- 内应力
- 机械性能



## 7.1.1 薄膜的附着力

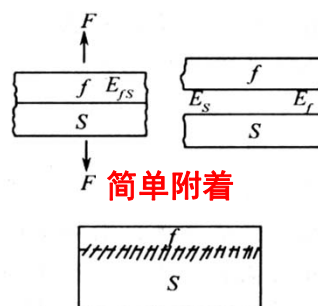
## 1. 附着现象

- 附着问题是制备薄膜时遇到的第一个问题。因为制备薄膜时首先考虑它是否能牢固地附着在基体上。
- 从宏观角度看，附着就是薄膜和基体表面相互作用将薄膜粘附在基体上的一种现象。附着是与薄膜在基体上存在的耐久性及耐磨性有直接关系的重要概念。
- 薄膜在基体上附着的牢固性因薄膜材料和基体材料的不同而不同。

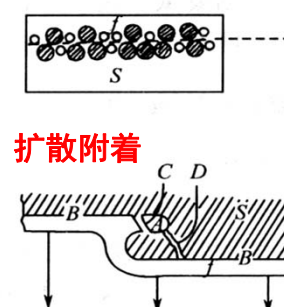


## 7.1.1 薄膜的附着力

## 薄膜附着的类型：四种



通过中间层附着



扩散附着

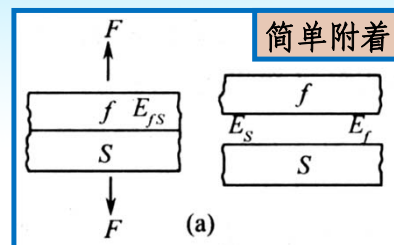
宏观效应附着



## 7.1.1 薄膜的附着力

## (a) 简单附着:

- ◆ 是在薄膜和基体之间存在一个很**清楚的分界面**。
- ◆ 由两个接触面相互吸引形成。当两个不相似或不相容的表面相互接触时易形成这种附着。(如真空蒸镀)



$$\text{附着能: } W_{fs} = E_f + E_s - E_{fs}$$

$E_f$ —薄膜的表面能;  $E_s$ —基片的表面能;  $E_{fs}$ —薄膜与基片之间的界面能

两个相似或相容的表面接触:  $E_{fs} \downarrow$   $W_{fs} \uparrow$   
 两个完全不相似或不相容的表面接触  $E_{fs} \uparrow$   $W_{fs} \downarrow$

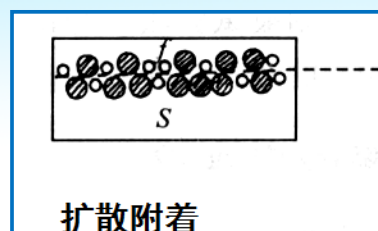
简单物理附着-----薄膜与基片间的结合力-----范德华力



## 7.1.1 薄膜的附着力

## (b) 扩散附着:

是由于在薄膜和基体之间互相扩散或溶解形成一个渐变的界面。



扩散附着

实现扩散方法:

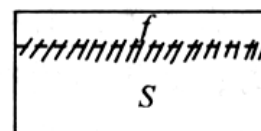
- ◆ 基片加热法、离子注入法、离子轰击法、电场吸引法。
- ◆ 基片加热法: 加温
- ◆ 离子轰击法: 先在基片上淀积一层薄 (20-30nm) 金属膜, 再用高能 (100KeV) 氩离子对它进行轰击  
     → 实现扩散 → 再镀膜
- ◆ 电场吸引法: 在基片背面镀上导体加电压 → 吸离子
- ◆ 溅射镀膜比蒸发镀膜附着牢, 因为溅射粒子动能大 → 扩散。



## 7.1.1 薄膜的附着力

## (C) 通过中间层附着:

- ◆ 在薄膜与基片之间**形成一个化合物**而附着;
- ◆ 该化合物多为薄膜材料与基片材料之间的化合物;
- ◆ 由于薄膜和基体之间有这样一个中间层, 所以两者之间形成的附着就**没有单纯的界面**。



通过中间层附着

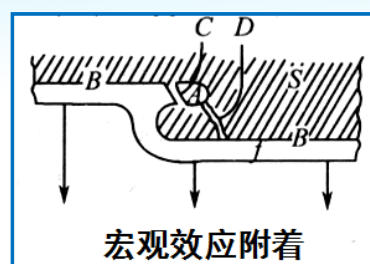
方法: 在基片上镀一层薄金属层 (Ti、Mo、Ta、Cr等). 然后, 在其上再镀需要的薄膜, 薄金属夺取基片中氧, 形成氧化物中间层, 有较强的附着力。



## 7.1.1 薄膜的附着力

(d) 通过宏观效应附着: 包括**机械锁合**和**双电层吸引**。

**机械锁合**是一种宏观的机械作用。当基体表面比较粗糙, 有各种微孔或微裂缝时, 在薄膜形成过程中, 入射到基体表面上的气相原子便进入到粗糙表面的各种缺陷、微孔或裂缝中形成这种**宏观机械锁合**。如果基体表面上各种微缺陷分布均匀适当, 通过机械锁合作用可**提高**薄膜的附着性能。



宏观效应附着

**双电层吸引**(静电力)是由薄膜与基体间界面处形成双电层而产生吸引。因薄膜和基体两种材料的功函数不同, 两者间发生电子转移在界面两边积累起电荷。

注 功函数: 把一个**电子**从**固体**内部刚刚移到此物体表面所需的最少的**能量**。



## 7.1.1 薄膜的附着力

三种附着力:

范德华力、静电力、化学键力

物理吸附

① 范德华力

短程力，当吸附原子间的距离略有增加，力迅速趋向于0.



## 7.1.1 薄膜的附着力

② 静电力—薄膜和基体两种材料的功函数不同，  
接触后发生电子转移→界面两边积累正负  
电荷 → 静电吸引

物理吸附能: 0.001eV~0.1eV

③ 化学键力 (化学吸附能0.1-0.5eV)

{ 共价键  
   离子键  
   金属键

→ 价电子发生了转移，  
短程力，不是普遍存在。



## 7.1.1 薄膜的附着力

## 增加附着力的方法

## ①清洗基片

污染物导致薄膜与基片不能直接接触→范德华力大大减弱→扩散更不可能→吸附性极差

解决方法：基片清洗→去掉污染层（吸附层使基片表面的化学键饱和，从而薄膜的附着力差）→提高附着性能。



## 7.1.1 薄膜的附着力

## ②提高基片温度

提高温度,有利于薄膜和基片之间原子的相互扩散  
→扩散附着有利于加速化学反应形成中间层  
→中间层附着

须注意： $T \uparrow \rightarrow$ 薄膜晶粒大 $\rightarrow$ 热应力 $\uparrow \rightarrow$ 其它性能变



## 7.1.1 薄膜的附着力

## ③引入中间过渡层

某种材料与一些物质间附着力大，与另一些物质的附着力却可能很小。如：

(1) 二氧化硅-玻璃→附着好；二氧化硅-KDP（磷酸二氢钾）晶体→附着差

(2) 金-玻璃→附着差；金-铂、镍、钛、铬等→附着好

解决方法：在薄膜基片间加入另外一种材料，形成中间过渡层。  
如：玻璃片上镀金膜，先镀很薄的铬，铬从氧化物基片中夺取氧形成氧化物，有较强的附着力；然后再镀金，金膜与铬形成金属键，提高附着性。



## 7.1.1 薄膜的附着力

## ④沉积方式：

溅射强于蒸发，电压（溅射）高→附着好

∵溅射粒子动能大，轰击表面清洗且使表面活化；又有利于原子向基片中扩散，→附着强

电镀膜的附着性能差（∵有一定数量的微孔）

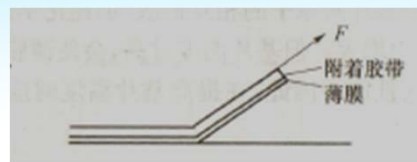


## 7.1.1 薄膜的附着力

## 附着力的测试方法

机械方法数种如下：

条带法（剥离法）、引拉法、划痕法、推倒法、摩擦法、扭曲法、离心法、超声法、振动法等。



条带法（剥离法）原理图

## (1) 条带法（P198）

在薄膜表面粘结上宽度一定的附着胶带，然后以一定的角度对附着胶带施加拉力，把附着胶带拉下来，根据剥离情况判断附着力大小。

三种可能：①薄膜随附着带全部从基片上剥离下来；  
②仅部分剥离下来；  
③未剥离→说明薄膜附着好→定性测量



## 7.1.1 薄膜的附着力

## (2) 引拉法（定量测量）

在薄膜上粘结一个柱状的拉杆，在拉杆上施加一个垂直于膜面的拉力。如果拉掉薄膜的最小拉力为F，粘结的底面面积A，则单位面积的附着力

$$f = F/A$$

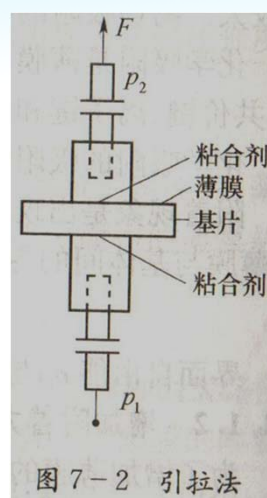


图 7-2 引拉法





## 7.1.1 薄膜的附着力

## (3) 划痕法

用尖端圆滑钢针划过薄膜表面，尖端半径约为0.05mm。在钢针上加垂直负载，直到把薄膜刻划下来为止。临界负荷W—刚刚能将薄膜刻划下来的荷载。用作薄膜附着力的一种量度。

用光学显微镜观察和分析划痕，必须确定临界负荷。薄膜的临界负荷一般为几—几百克。

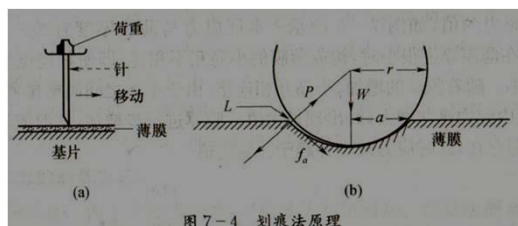


图 7-4 划痕法原理

单位面积临界剪切力为：

$$f = P \tan \theta = P \frac{a}{\sqrt{r^2 - a^2}} = P \sqrt{\frac{W}{\pi r^2 P - W}} \quad (\text{等于附着力 } P199)$$



## 7.1.2 薄膜的内应力

## 7.1.2 薄膜的内应力

## 1. 应力的定义、产生原因

**应力：**在材料内部单位面积上的作用力称为应力，用 $\sigma$ 表示。

**外应力：**如果这种应力是由于薄膜受外力作用引起的则称为外应力；

**内应力：**如果应力是由薄膜本身原因引起的则称为内应力。

单位通常采用牛顿/米<sup>2</sup>或 达因/厘米<sup>2</sup>表示。



## 7.1.2 薄膜的内应力

**内应力定义：**薄膜内部单位截面上所承受的力，称为内应力。  
在内部自己产生的应力。

•按应力性质分：**张应力、压应力**

**张应力：**截面一侧受到来自另一侧的拉升方向的力。

**压应力：**截面一侧受到来自另一侧的推压方向的力。

**张应力过大**→薄膜开裂、基片翘曲。

+ 在张应力作用下，薄膜自身有其收缩的趋势→  
过大→薄膜开裂。

**压应力过大**→薄膜起皱或脱落。

-在压应力作用下，薄膜内部有向表面扩散的趋势  
→过大→脱落。



## 7.1.2 薄膜的内应力

**内应力按起源分：**

**热应力**—薄膜和基片的热胀系数不同而引起的。

**本征应力**—来自于薄膜的结构因素和缺陷。

(1)热应力：薄膜制备过程中，薄膜和基片温度高，制备完后恢复到常温。  
由薄膜和基体的热膨胀系数有所差别而引起的，是可逆的。

薄膜热应力的数学表达式：

$$\sigma'_F = E_f (\alpha_F - \alpha_s) (T_d - T)$$

$E_f$ —弹性模量；  $\alpha_F$ —薄膜的热胀系数；

$\alpha_s$ —基片的热胀系数；  $T_d$ —薄膜淀积温度；

$T$ —测量温度。

若  $\alpha_F$ 、 $\alpha_s$  与温度无关， $\sigma'_F$  随温度线性变化，

薄膜和基片热膨胀系数越接近，热应力越小。



(2) 本征应力  $\begin{cases} \text{界面应力} \\ \text{生长应力} \end{cases}$

本征应力  $\begin{cases} \text{界面应力: } \begin{cases} \text{A、在界面处薄膜与基片的结构失配形成的内应力。} \\ \text{B、在界面处有相当高的缺陷密度和杂质密度} \Rightarrow \text{引起严重的界面失配} \Rightarrow \text{产生界面应力。} \end{cases} \\ \text{生长应力: 来源于薄膜在生长过程中所形成的各种结构缺陷。} \end{cases}$

本征应力与薄膜厚度有关。薄膜厚度小时，构成薄膜的小岛互不相连，由于小岛互不相连，即使相连也呈网状结构，此时内应力较小。随着膜厚增加，小岛互相连接，由于小岛之间晶格排列的差异以及小孔的存在，使内应力迅速增大，并出现最大值。膜厚进一步增加，并形成连续薄膜时，此时应力减小并趋于一稳定值。



## 内应力的成因

### (1) 热收缩效应

在薄膜形成过程中，沉积到基体上的蒸发气相原子具有较高的动能，从蒸发源产生的热辐射等使薄膜温度上升。当沉积过程结束，薄膜冷却到周围环境温度。

基片与薄膜热膨胀系数存在差异；

基片温度直接影响吸附原子在基片表面的迁移能力，影响薄膜的结构、晶粒的大小、缺陷的数量和分布；



## 7.1.2 薄膜的内应力

## (2)相转移效应

在薄膜形成过程中发生的相转移是从气相到固相的转移。在相转移时一般都发生体积的变化。这是形成内应力的一个原因。

**例**

Ga膜在从液相到固相转移时体积发生膨胀，形成的内应力是压缩应力。

Sb（锑）膜在常温下形成时为非晶态薄膜。当厚度超过某一个临界值时便发生晶化。这时体积发生收缩，形成的内应力为张应力。



## 7.1.2 薄膜的内应力

## (3)界面应力

当薄膜材料的晶格结构与基片材料的晶格结构不同时，薄膜最初几层的结构将受到基片的影响，形成接近或类似基片的晶格尺寸，然后逐渐过渡到薄膜材料本身的晶格尺寸。在过渡层中的结构畸变，将使薄膜产生内应力。这种由于界面上晶格的失配而产生的内应力称为界面应力。

为减小界面应力，基片表面晶格结构应尽量与薄膜相匹配。



## 7.1.2 薄膜的内应力

## (4) 杂质效应

在薄膜形成时环境气氛对内应力有一定影响。一般，压缩应力的产生与残留气体有密切关系。残留气体作为一种杂质在薄膜中埋入愈多，愈易形成大的压缩应力。

**例**

铜膜表面遇到空气会在表面生成一层很薄的氧化层，会使薄膜增加压应力。

进入薄膜的残余气体还可能再跑出来，在薄膜中留下空位或微孔，从而出现张应力。



## 7.1.2 薄膜的内应力

## 内应力的测试方法

内应力的测试方法 分两类:

- 机械方法
  - 基片弯曲法
    - 悬臂梁法
    - 弯盘法
  - 基片膨胀法
- 衍射方法



## 7.1.2 薄膜的内应力

## 内应力的测试方法

1、悬臂梁法 [P202](#)

- 测量时常用基片——云母片、玻璃片  
尺寸：15×2×0.05~65×10×0.15 mm
- 测量方法：目镜直视法、各种光学法、电感法、电容法、机电法等，其中电容法的灵敏度最高。
- 薄膜内应力：

$$\sigma = \frac{E_s d_s^2}{3(1-R_s) l_s^2 d_F} \delta, \quad E_s, d_s - \text{基片的弹性模量和厚度}$$

$R_s, l_s$  - 基片的曲率半径和长度,  $d_F, \delta$  - 薄膜厚度和变形量



## 7.1.2 薄膜的内应力

## 2、弯盘法

采用圆形基片，分别测量出在淀积薄膜前后的基片的曲率半径 $R_1$ 和 $R_2$ ，则薄膜单位宽度的应力为：

$$S = \sigma d_F = \frac{E_s d_s^2}{6} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

$E_s, d_s$  分别为基片的弹性模量和厚度

基片：玻璃、石英、单晶硅

尺寸：0.13×Φ18-0.22×Φ30，光学抛光

测量方法：牛顿环法(常用)、x射线衍射法、光纤法等。



## 7.1.2 薄膜的内应力

## 3、X射线衍射法

X射线衍射法可以测量出薄膜结构的面间距，将测量值与材料的标准面间距对比，可以求出薄膜的应变，得到内应力。

测试前，用标准的硅单晶样品→标定装置误差。

薄膜厚度 > 30nm, 观测衍射峰最大值所对应的布拉格 (Bragg) 角  $\theta$ ，并比较薄膜的  $\theta$  和块状的  $\theta$  角。

由  $2d \sin \theta = \lambda$  ( $\lambda = 0.15405 \text{nm}$ )  $d$  - 薄膜的原子间距 (平行于膜面)

在垂直膜面方向上的应变为:  $\varepsilon_z = \frac{d-d_0}{d_0}$   $d$  - 薄膜,  $d_0$  - 块状



## 7.1.2 薄膜的内应力

应力与应变关系为:  $\sigma = \frac{E}{2\gamma} \frac{d_0 - d}{d_0}$   $E$  - 薄膜材料的弹性模量

$\gamma$  - 泊松比,  $\gamma = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l}$   $\varepsilon_t$  - 横向切应变,  $\varepsilon_l$  - 纵向切应变

注意: 用x射衍射法测内应力, 不含膜内无定形区及微小晶粒区的内应力, 因此比悬臂梁法测得数值要小。



## 7.1.3 薄膜的硬度

## 7.1.3 薄膜的硬度

物质的**硬度定义**:

一种物质相对于另一物质的抗摩擦性或抗刻划性的能力。

硬度测试方法多样，现有最常用：维氏硬度；其次是库氏硬度和布氏硬度。课本主要介绍**维氏硬度测试法**。



## 7.1.3 薄膜的硬度

维氏硬度测试

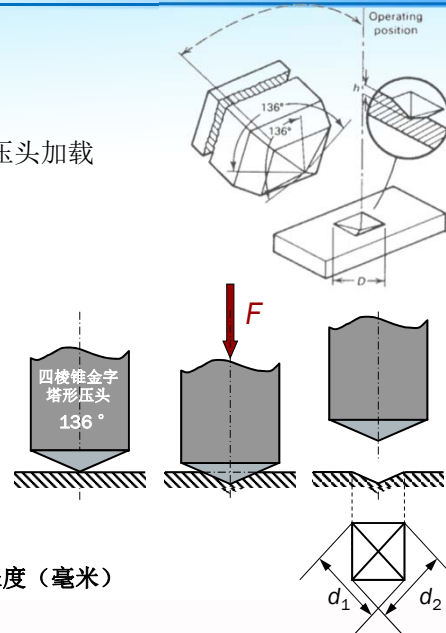
- 施加载荷：通过已知几何形状的压头加载
- 金相显微镜：测量压痕面积

维氏硬度, HV

$$HV = \frac{0.189 \times F}{d^2}$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

$F$ —载荷（牛顿）  
 $d_1, d_2$ —压痕对角线长度（毫米）







## 小结：

- 1、附着现象与附着机理
- 2、增加附着力的方法
- 3、附着力的测试方法
- 4、内应力的定义及分类
- 5、内应力的起因
- 6、内应力的测量方法
- 7、薄膜的强度