

薄膜技术基础

● (日) 麻蒔立男 著

● 陈昌存 李兆玉 王 普 译 陈丕瑾 校

● 电子工业出版社



13.01/86
175

薄膜技术基础

〔日〕麻蒔立男 著

陈昌存 李兆玉 王普 译

陈丕瑾 校

电子工业出版社

DU15/51
内 容 提 要

近十年来,薄膜技术发展迅速,在各行各业均有应用。本书以简洁的文字介绍薄膜技术的基本知识,全书共分十一章:第一章到第三章介绍真空技术方面的基础知识;第四章到第十一章介绍薄膜的基本性能、制作和加工薄膜的基本技术(蒸发法、离子镀、溅射法、干法刻蚀、化学气相沉积等),以及检测薄膜的手段和方法。叙述中作者不用任何复杂的数学公式,而取大量的图表和曲线;对于难以理解的地方,用形象的比喻加以说明。范例生动,通俗易懂,实用性强。它适于从事薄膜技术及有关科学技术和工业生产部门的工人、工程技术人员以及大专院校的师生参考。

薄膜技术基础

〔日〕麻蒔立男 著

陈昌存 李兆玉 王普 译

陈丕瑾 校

责任编辑 坚 如

电子工业出版社出版(北京市万寿路)

中国科学技术情报研究所印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

开本: 850×1168 1/32 印张: 6 875 字数: 177千字

1988年2月第1版 1988年3月第1次印刷

印数: 2000册 定价: 1.85元

统一书号: 16290·545

ISBN 7-5053-0182-9/TN93

前 言

麻蒔立男所著《薄膜技术基础》一书在日本自1977年发行初版以来,到1983年已印刷了六次。五年内就印刷了六次,在日本受到这样的欢迎和好评决不是偶然的。

首先,因为近十年来薄膜技术发展迅速,它已达到工业应用的规模。在作为近代社会三大支柱的能源、材料和信息科学技术方面,它的应用目前还在不断地开拓中。同时,薄膜技术本身也已发展成为一门独立的学科。它包括薄膜工艺的定型、监测、控制,以及薄膜性能的分析 and 检测。现在,世界各国直接和间接从事薄膜制作的人数正在迅速增加,他们特别需要这方面的入门书。

其次,著者(麻蒔立男,1957年大学毕业,1974年获工科博士,1976~77年任日本真空学会理事,研究部部长,现任日电パリアン有限公司新事业开发部薄膜部长。)本人多年从事真空技术和薄膜制作的研究,具有丰富的实践经验和扎实的理论基础,是这方面的专家。因此,他的著作取材得当,范例生动,通俗易懂。关于这一点,读者在阅读本书后就会体会深刻。

本书第一章到第三章是真空技术部分。制作薄膜需要真空,这已经是常识了。著者紧紧地围绕着制作薄膜对真空技术的要求来介绍真空技术方面的基本知识。他从真空的定义出发,扼要地阐明了真空的基本概念和真空的获得与测量的基本技术。虽然篇幅很少,却能使读者获得一个清晰的图像。第四章到第十一章是本书的主要部分,它包括薄膜的基础知识,制作和加工薄膜的基本技术(蒸发法、离子镀、溅射法、干法刻蚀、化学气相沉积等),以及检测薄膜的手段。本书的重点是介绍各种镀膜方法及设备。叙述中著者不用任何复杂的数学公式,而取大量的图表曲

线。对于难以理解的地方，用形象的比喻加以说明。这对初涉这一领域的读者十分有利。但欲得到进一步的专门知识，还需参阅本书所列的参考文献。

本书适于从事薄膜技术及有关科学技术领域的工人、工程技术人员和大专院校师生参考。

本书第一章到第三章由陈昌存同志翻译，第五章到第八章由李兆玉同志翻译，第四章、第九章到第十一章由王普同志翻译，全书经陈丕瑾同志校阅。由于水平所限，误译之处望读者指正。

目 录

第1章 真空基础	(1)
1.1 何谓真空	(1)
1.2 真空度的单位	(3)
1.3 气体的性质	(5)
1.3.1 平均速度 $\bar{v}$	(6)
1.3.2 分子直径 δ	(7)
1.3.3 平均自由程 $\bar{L}$	(7)
1.3.4 入射频率 Z	(7)
1.4 气流与流导	(9)
1.4.1 小孔的流导	(10)
1.4.2 长管的流导	(10)
1.4.3 短管的流导	(11)
1.4.4 组合流导的公式	(11)
1.5 蒸发速度	(11)
参考文献	(12)
第2章 真空泵与真空规	(14)
2.1 真空泵	(14)
2.1.1 油封机械泵	(16)
2.1.2 油扩散泵	(18)
2.1.3 吸附泵	(22)
2.1.4 溅射离子泵	(23)
2.1.5 升华泵	(26)
2.1.6 低温凝聚泵	(28)
2.2 真空测量仪器——总压强规	(29)
2.2.1 热传导真空规	(29)
2.2.2 电离真空规——电离规	(31)
2.2.3 盖斯勒管	(34)
2.2.4 真空规的安装方法	(36)

2.3 真空测量仪器——分压强计	(36)
2.3.1 磁偏转型质谱计	(37)
2.3.2 四极质谱器(四极质谱计)	(37)
参考文献	(39)
第3章 真空装置的实际问题	(41)
3.1 排气的基础知识	(41)
3.2 材料的放气	(43)
3.3 排气时间的估算	(46)
3.4 实用的排气系统	(48)
3.4.1 离子泵系统	(48)
3.4.2 扩散泵系统	(50)
3.4.3 残余气体	(51)
3.5 检漏	(52)
3.5.1 检漏方法	(53)
3.5.2 检漏的实际操作	(56)
3.6 大气温度与湿度对装置的影响	(58)
3.7 烘烤用的内部加热器	(59)
参考文献	(60)
第4章 薄膜的基础知识	(62)
4.1 气体和固体	(62)
4.1.1 化学吸附和物理吸附	(62)
4.1.2 吸附的几率和吸附时间	(67)
4.2 薄膜的生长	(70)
4.2.1 核生长	(71)
4.2.2 单层生长	(73)
4.3 外延——基片晶体和生长膜晶体的取向(方位)关系	(73)
4.3.1 外延温度	(74)
4.3.2 基片晶体的劈开	(75)
4.3.3 压强的影响	(77)
4.3.4 残余气体的影响	(77)
4.3.5 蒸镀速度的影响	(78)
4.3.6 基片表面的缺陷——电子束照射的影响	(78)
4.3.7 电场的影响	(78)
4.3.8 膜厚的影响	(79)

4.4 薄膜的基本性质	(79)
4.4.1 导电性	(79)
4.4.2 电阻温度系数TCR	(80)
4.4.3 薄膜的密度	(81)
4.4.4 经时变化	(82)
4.4.5 电介质膜	(83)
4.5 薄膜的内应力	(83)
参考文献	(86)
第5章 真空镀膜法	(89)
5.1 概论	(89)
5.2 源和膜的成分——如何得到所需膜的成分	(93)
5.2.1 蒸发镀膜和离子镀	(93)
5.2.2 溅射法	(94)
5.3 附着强度——如何提高镀膜质量	(95)
5.3.1 预处理	(96)
5.3.2 蒸发条件	(98)
5.3.3 蒸发与溅射的比较——不加热的情况	(99)
5.3.4 蒸发、离子镀和溅射的比较——加热 和离子轰击同时进行的情况	(100)
5.4 台阶涂敷和绕射着膜率	(102)
5.5 气泡和超净室	(103)
参考文献	(106)
第6章 蒸发镀膜	(107)
6.1 蒸发源	(107)
6.1.1 电阻加热蒸发源	(107)
6.1.2 高频加热蒸发源	(110)
6.1.3 电子束蒸发源	(110)
6.2 蒸发源的蒸气发射特性与基片配置	(112)
6.3 实用装置	(116)
6.4 蒸发时的压强	(117)
6.5 蒸发实例	(117)
6.5.1 透明导电膜 In_2O_3 — SnO_2 系列	(117)
6.5.2 分子束外延(MBE)	(118)
6.5.3 合金的蒸发——瞬时蒸发	(120)

参考文献	(121)
第7章 离子镀	(122)
7.1 离子镀的方式	(122)
7.2 对膜的影响	(125)
7.2.1 附着强度	(125)
7.2.2 绕射着膜	(126)
7.2.3 膜的结晶性	(126)
7.3 离子镀的用途	(126)
参考文献	(127)
第8章 溅射	(128)
8.1 溅射现象	(128)
8.1.1 离子能量和溅射率(溅射产额)	(129)
8.1.2 溅射率与离子和固体的关系	(130)
8.1.3 溅射原子的能量	(131)
8.2 溅射方式	(134)
8.2.1 二极溅射	(136)
8.2.2 三极或四极溅射	(139)
8.2.3 高速低温溅射——磁控管溅射	(141)
8.2.4 高频溅射	(149)
8.3 溅射实例	(150)
8.3.1 恒的溅射	(150)
8.3.2 透明导电膜的溅射	(154)
8.3.3 铝及其合金的溅射	(156)
8.3.4 其他应用	(157)
8.4 连续溅射装置	(157)
参考文献	(160)
第9章 干式刻腐蚀	(163)
9.1 离子束加工	(164)
9.2 溅射刻蚀, 氟氮烷烃溅射刻蚀(干式刻蚀)	(167)
9.3 等离子体刻蚀	(171)
参考文献	(174)
第10章 气相生长法	(175)
10.1 主要的生成反应	(176)

10.2	CVD 法的特征.....	(179)
10.3	常压强CVD—Normal Pressure CVD(NPCVD).....	(181)
10.4	低压强 CVD—Low Pressure CVD(LPCVD).....	(182)
10.5	等离子体强化CVD—Plasma Enhanced CVD(PCVD).....	(183)
10.5.1	生成反应	(183)
10.5.2	装置	(183)
	参考文献	(184)
第11章	用来评价薄膜的装置.....	(186)
11.1	膜厚的测定	(186)
11.1.1	电学方法	(186)
11.1.2	用微量天平测定膜厚	(188)
11.1.3	用光学方法测定膜厚	(188)
11.1.4	用机械方法测定膜厚	(193)
11.2	元素分析	(195)
11.2.1	俄歇电子谱	(196)
11.2.2	X射线微量分析XMA和荧光X射线分析	(199)
11.2.3	离子探针分析装置 IMA	(200)
11.3	薄膜的结构分析	(201)
	参考文献	(202)
附录	各种元素的温度-蒸气压特性	(203)

第1章 真空基础

通常,为了制作薄膜,至少要把待镀膜的基片和蒸镀的用具的周围空间抽成真空状态,然后进行镀膜。地球上包围我们的大气,是由无规则运动的分子所构成的,这些分子不可能像从房屋中清除家具和垃圾那样简单地加以除去。这是因为即使除掉了这些气体分子,也还会接二连三地进入别的气体分子。要获得真空,必须了解气体的性质,制造坚固的真空室,并用真空泵从中抽出气体;要利用真空,就必须测量所达到的真空度,因而各种测量仪器是不可缺少的。为了连续地、长时间地利用真空,还需要了解经常发生的漏气的检查方法与对策,以及真空度随温度和湿度而变化等知识。

1.1 何谓真空

根据 JIS (日本工业标准) 的定义,所谓真空就是“由压强比大气压低的气体所充满的特定空间的状态”。

那么也许有人要说:“如果把嘴贴在瓶口上吸其中的空气,瓶中不也就成为真空了吗?”的确如此,但这种说法与 JIS 的定义可能不大符合。

关于真空的定义,过去有过种种不同的说法。其中之一认为:真空就是“真的空了”,就是“什么也不存在的地方”(直到17世纪前后还是这种观点)。然而即便是目前所能获得的最高真空度 1×10^{-13} Torr (1.3×10^{-11} Pa), 在 1 cm^3 中也还残留着大约四千个气体分子,因此,这个定义无论如何也是不能使用的(现在把真的空了的状态称为绝对真空)。另一说法是:“就真空使用者的目的来说,只要那个空间的气体可以忽略不计,就

可以认为是真空了”，要是这样来定义真空会出现什么情况呢？我们知道，对于大炮的炮弹来说，在高于大气压的空间飞行是没有问题的，因而必须把高于大气压的压强看作是真空，你每天所看到的彩色电视的显象管，对于在其中运动的电子，只要有 10^{-4} Torr (10^{-2} Pa) 的真空就足够了，因而必须认为 10^{-4} Torr 才是真空。当前，表面研究甚为流行，对从事该项研究的人员来说， 10^{-10} Torr (10^{-8} Pa) 才称得上是真空。这样，究竟该从哪一压强开始来定义真空就变得无法确定了。比较以上这些定义，我们可以体会到，JIS 关于真空的定义是好容易才确定的。平心而论，从中我们也能大体看出前辈的辛苦吧。

如果按照 JIS 的定义去做，为了获得真空，至少需要能降低压强的设备——真空泵，和划出特定空间的装置——真空容器。关于真空泵，后面将要详细叙述，而真空容器的作用却意外地被人们忘记了。假如想要不用真空容器来制造真空将会出现什么情况呢？与此相近的例子恐怕算是台风了。尽管台风具有巨大的能量，但它所能形成的气压，就是在台风中心也仅仅是0.9个大气压而已[⊖]。由此可见，真空容器是何等的重要。

今天用普通方法所能获得的压强是 7.5×10^{-11} Torr (1×10^{-8} Pa) [如用多种方法的组合可以获得 10^{-13} Torr (10^{-11} Pa)]。 7.5×10^{-11} Torr，这说起来只是一句话，但实际上这是一个了不起的数字。请你回忆一下， 10^{-10} V (百亿分之一伏)、 10^{-10}°C (百亿分之一 $^{\circ}\text{C}$) 和 10^{-10}mm ($0.001\text{\AA}$) 等值的实现和测量是多么困难的事情。而在真空技术中，业已实现和测量了 10^{-13} Torr (10^{-11} Pa)。那么，刚才提到的 7.5×10^{-11} Torr 倒底是怎样一种状态呢？下面用表示真空程度的各种术语来加以阐述。

⊖ 台风观测上所记录到的最低气压的台风20号 (1979年10月19日在日本的土纵断)，在南方海上其最低气压为870mb (0.86个大气压)。但是不能称这台风中心为真空。这870mb是大气压，当压强下降到比这还低时才能称为真空。

分子密度：如用阿伏加德罗数（在 0°C 和 1 大气压下， 22.4 升的空间中有气体分子 6×10^{23} 个）计算，在 7.5×10^{-11} Torr 的压强下， 1cm^3 中有 266 万个气体分子。单从数字比较，这相当于大阪市的人口（1975 年是 265 万人）。因此，无论如何也不能说是“真的空了”。

平均自由程（气体分子从一次碰撞到下一次碰撞所飞距离的统计平均值）：在 7.5×10^{-11} Torr 的压强下，对 25°C 的空气，平均自由程为 679 km。这个长度相当于东京～函馆或东京～广岛间的距离，这就好比说从东京到广岛的飞行过程中一次碰撞也没有发生。假如认为在大气压中平均自由程约 100 万分之 7 cm，那么从平均自由程的意义可以看出这时的空气稀薄到了何等的程度。连续两次碰撞之间经历的时间约 26 分钟。

入射频率（单位时间碰撞（入射）到单位面积上的分子数）：在 7.5×10^{-11} Torr 的压强下，对于 25°C 的空气，每 1cm^2 的表面，平均每秒受到 285 亿个气体分子的碰撞。要是这些分子整齐地排列于固体表面，需要 4 小时才能完全覆盖固体表面。

“ 1cm^3 中的气体分子尽管超过 266 万个，而来回自由飞行的距离却大于 679 km”，乍一看这种情况好象很矛盾，其实，这是由于这些气体分子非常小，直径只有 1 亿分之 4 cm ($4\text{\AA}$ 或 0.4nm)[⊖] 的缘故。我们想要从空间除去的敌人是如此之小、又有近乎用 26 分钟就能从东京飞到广岛这种速度、且飞行方向又是无规则的，因此即便是极小的孔隙也能迅速地穿过，“漏气”的原因就在这里。

1.2 真空度的单位

真空的程度可以用压强单位 Pa 表示。过去一直使用 Torr 这一单位。Torr 这个单位在最初获得真空时就被采用，是从托

⊖ 以后，长度单位用 $\text{\AA}$ 。因 $1\text{\AA} = \text{nm}/10$ ，所以把 $\text{\AA}$ 换为 nm 时用 10 去除。

里拆利 (Torricelli) $\ominus$ 的名字来的, 是真空技术的独特单位。考虑到和 MKS 单位制的统一, 近来决定压强单位采用国际单位制 (SI) $\ominus$ 。MKS 单位制的压强单位是 N/m^2 (牛顿/米²), 把它作为 1 Pa (读作帕, 是从著名的法国物理学家帕斯卡 (Pascal) 的名字来的, 以纪念他创立了帕斯卡原理), 并冠以固有的名称。Torr 与 Pa 的关系是 $1 \text{ Torr} = 133.32 \text{ Pa}$ 。到 1982 年时, 可能从老单位 Torr 过渡到新单位 Pa。本书仍沿用以前的单位 Torr, () 内列出了换算到新单位的值。

图 1.1 所示的是使灌满水银的玻璃管倒立而形成的所谓托里拆利真空 (托里拆利认为, 原先在玻璃管顶端的水银现在没有了,

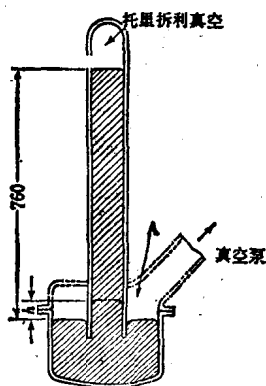


图 1.1 托里拆利真空

了, 因而这部分空间什么也不存在, 即为零压强了。其实, 这部分空间多少还存在着一些水银蒸汽压, 认为压强为零是值得商榷的), 这时, 水银柱的高度约为 760 mm (以往用水银柱的高度表示压强, 故称为 760 mm Hg 柱)。现在, 设想用某种方法制造象图 1.1 中双点划线那样的真空容器, 然后用真空泵对空间 A 抽气, 则液面会连续不断地下降。假定水银柱的高度降到 $h \text{ mm}$, 则称空间 A 的压

强或真空度为 $h \text{ Torr}$ ($133h \text{ Pa}$)。 $h = 1 \text{ mm}$ 时, 压强是 1 Torr (133 Pa), $h = 0.001 \text{ mm}$ 时, 压强当然是 $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ (0.13 Pa)。0.001 mm 这种大小, 用刻度尺是无论如何也不能够测定的, 何况 10^{-10} mm 这种无法感觉到的尺寸, 用通常的方法更是不可能测定的了。岂止测定, 就是连形成这种空间都是了不起的事情。因此, 人们一直在研究开发各种各样的真空泵, 以及测量仪器、材料和方法。

$\ominus$ 托里拆利 (Torricelli) 是意大利物理学家。

$\ominus$ 参考 IIS Z 8203 国际单位制 (SI) 及其使用方法。

压强单位，除 Torr 和 Pa 外，在气压、天气预报部门还使用过去沿用下来的单位毫巴 (mb)、磅/吋² (lb/in²)。表1.1 是这些单位的换算表。

表 1.1 压强单位换算表

	Torr	Pa	atm	dyn/cm ²	kg/cm ²	lb/in ²
1 Torr	1	133.3	1.316×10^{-3}	1.333×10^3	1.380×10^{-3}	1.834×10^{-3}
1 Pa	0.75×10^{-2}	1	9.869×10^{-6}	10	1.020×10^{-5}	1.450×10^{-4}
1 atm	760	1.0133×10^5	1	1.0133×10^6	1.033	14.70
1 dyn/cm ²	7.50×10^{-4}	0.1	9.869×10^{-7}	1	1.020×10^{-6}	1.450×10^{-5}
1 kg/cm ²	735.6	9.807×10^4	9.878×10^{-1}	9.807×10^5	1	14.22
1 lb/in ²	51.72	6.895×10^{-3}	6.895×10^{-2}	6.895×10^4	7.031×10^{-2}	1

注) 例如: 左边纵栏内的 1 Torr 可以换算成 133.3 Pa。

1.3 气体的性质^{1) 2)}

我们想要抽真空的是处于大气压的空间，其中每 1 cm³ 有 2.7×10^{19} 个气体分子，所以仔细了解气体的性质是重要的。真空技术所涉及的气体的主要性质，可以由气体分子运动论推导出来。在气体分子运动论中，把分子当作光滑的弹性刚球（其性质各方向均一），而把器壁当作光滑的弹性体来处理。从而认为，在空间中动量守恒定律和能量守恒定律成立，且分子以各不相同（即使同一分子也随时间而异）的速度任意地向所有方向来回飞动。此外，还假设这种气体在密闭的容器中，处于热平衡状态，也不受外力的作用。若进而考察 1 个分子的运动，并假定它处于容器中任一点的几率和向任一方向运动的几率也都一定时，则众所周知气体分子有图 1.2 所示的分布（称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布）。亦即气体分子处于这样一种状态：分子（刚球）像球一样跳跃，

一面咯吱咯吱地互相碰撞，一面飞来飞来，具有 $0 \sim \infty$ 的各种速度，其平均值也在音速以上（对于 1 大气压的空气，平均自由程为 $670 \text{ \AA}$ ，分子直径是 $3.74 \text{ \AA}$ ，平均自由程为直径的 180 倍之多）。当然，实际并非这种状态，碰撞的机理也是复杂的。尽管如此，只要在真空技术的范围内，上述假设还是相当满意的，由它导出的重要定律也已被实验证实。

下面仅叙述本书所涉及的一些物理概念。

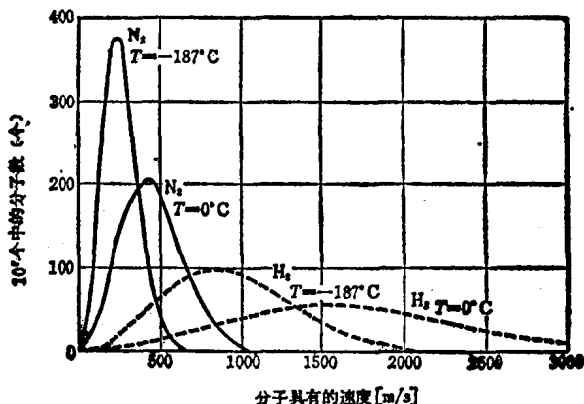


图 1.2 H_2 和 N_2 分子的速度分布¹⁾

纵坐标表示在分子总数 10^7 个中，速度范围在 1 cm/s 内的分子数（例如， 0°C 时，从 1000 m/s 到 1000.01 m/s 速度范围内的 N_2 分子， 10^7 个中大约有 9 个）。假如 10^7 个气体分子存在于 1 cm^3 之中，那时的压强大约是 $2.8 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ ($3.7 \times 10^{-8} \text{ Pa}$)。

1.3.1 平均速度 v_a

气体分子的平均速度有算术平均速度和均方根速度等，其中以算术平均速度最为常用。根据麦克斯韦-玻耳兹曼分布规律计算的平均速度 v_a 可以用下式给出。

$$v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 14551 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ (cm/s)} \quad (1.1)$$

式中 R ——气体常数，
 T ——气体的温度 [K]，
 M ——分子量。

一些常用气体的 v_a 列于表 1.2, 在常温下大约是 400~1700 [m/s], 比音速还大。

1.3.2 分子直径 δ

如果用手搅拌气体, 那么从手所感受到的阻力可以知道气体有一点点粘滞性。测定这种粘滞性可以求出分子直径, 如表 1.2 所示。此外, 分子直径还可以从范德瓦 (Van der Waals) 公式、密度等求出。但是, 从粘滞性求出的分子直径更符合于真空工程的各种现象。

1.3.3 平均自由程 L

气体分子从一次碰撞到相邻的下一次碰撞所通过的距离的统计平均值, 称之为平均自由程。粗略地说, 分子密度 n 越大, 平均自由程 L 越小 (成反比); 分子直径 δ 越大, 平均自由程 L 也越小 (成反比)。然而, 对于遵从麦克斯韦-玻耳兹曼分布的气体, 依据详细的理论计算的结果, 平均自由程 L 可以用

$$L = 1 / \sqrt{2} \pi n \delta^2 \quad (1.2)$$

给出, 其数值列于表 1.2。

1.3.4 入射频率 z

单位时间内碰撞到器壁单位面积上的分子数称之为入射频率。可以推断: 入射频率 z 与器壁前的分子密度 n 成正比, 并且分子的平均速度 v_a 越大 z 也越大。根据理论计算的结果, 入射频率 z 可以用易于记忆的下式表示:

$$z = (1/4)n \cdot v_a \quad (1.3)$$

$$= 467 \times 10^{24} P / \sqrt{MT} \text{ (Pa} \cdot \text{个/s} \cdot \text{cm}^2\text{)} \quad (1.4)$$

表 1.3 列出了一些常用气体的入射频率的数值。

从表 1.3 可知, 假如在 1×10^{-5} Torr (1.3×10^{-4} Pa) 的压强下进行蒸发, 则形成单分子层需要 1~2 秒钟。若换成厚度表示, 则气体分子入射时, 厚度增长速度为 50~100 Å/min。如果这些分子全部进入膜中, 那将成为严重的事情。关于这些内容后叙述。