

薄膜物理与技术

主讲：宋春元

教5-311

E-mail: iamcysong@njupt.edu.cn

材料科学与工程学院





第二章 薄膜的物理制备工艺学

- 2.1 薄膜制备方法概述
- 2.2 真空蒸发镀膜
- 2.3 溅射镀膜
- 2.4 离子束镀膜
- 2.5 分子束外延技术
- 2.6 脉冲激光沉积技术



物理气相沉积法？

物理气相沉积法 (Physical vapor deposition) 是利用某种**物理过程**，如物质的**蒸发**或在受到粒子轰击时物质表面原子的**溅射**等现象，实现物质从原物质进入气相，进而在基片表面沉积成膜的方法。

物理气相沉积法的共同特点：

- (1) 需要使用固态的或者熔融态的物质作为沉积过程的源物质
- (2) 源物质经过物理过程而进入气相
- (3) 需要相对较低的气体压力环境
- (4) 在气相中及在衬底表面并不发生化学反应

物理气相沉积法：

- (1) 蒸发镀膜法
- (2) 溅射镀膜法
- (3) 离子镀膜法、离子束辅助沉积等



2.2 真空蒸发镀膜

2.2.1 真空蒸发原理

2.2.2 蒸发源的蒸发特性

2.2.3 蒸发源的加热方式

2.2.4 合金及化合物的蒸发

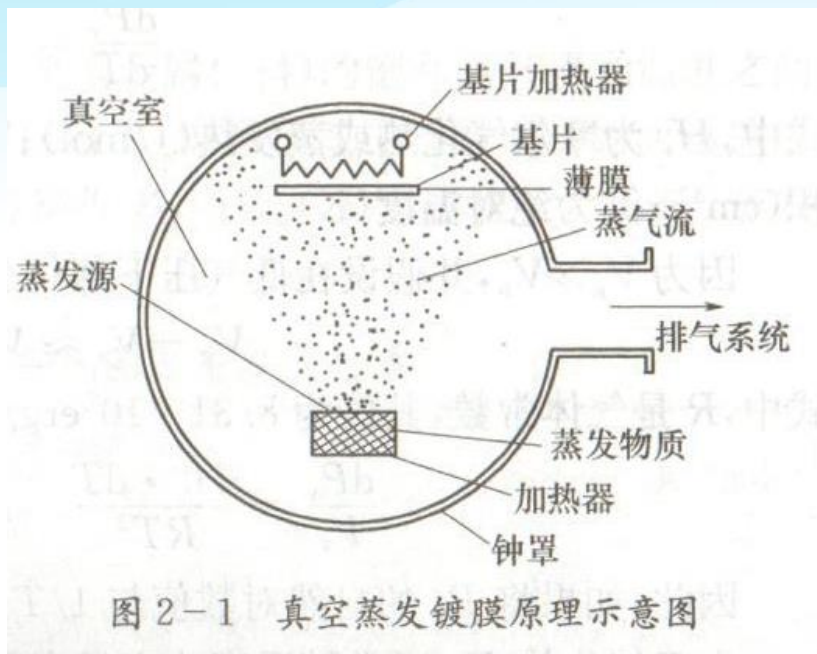


2.2.1 真空蒸发原理

真空蒸发镀膜法(简称真空蒸镀)是在真空室内，加热蒸发容器中待形成薄膜的**源材料**，使其原子或分子从表面蒸发**逸出**，形成蒸气流，**入射**到固体(称为衬底、基片或基板)表面，**凝结**形成固态薄膜的方法。

由于真空蒸发镀膜法(简称真空蒸镀)主要物理过程是通过加热蒸发材料而产生，所以**又称热蒸发法**。

2.2.1 真空蒸发原理



主要部分：

- (1) 真空室，为蒸发过程提供必要的真空环境
- (2) 蒸发源或蒸发加热器，放置蒸发材料并对其加热
- (3) 基板，用于接受蒸发物质并在其表面形成固态薄膜
- (4) 基板加热器及测温器等



真空蒸发镀膜包括以下三个基本过程：

- (1) **加热蒸发过程**。包括由凝聚相转变为气相（固相或液相变为气相）的相变过程。
- (2) **气态原子或分子在蒸发源与基片之间的输运**，即这些粒子在环境气氛中的飞行过程。飞行过程中与真空室内残余气体分子发生碰撞的次数，取决于蒸发原子的平均自由程以及从蒸发源到基板之间的距离（源-基距）。
- (3) **蒸发原子或分子在基板表面的沉积过程**，即是蒸气凝聚、成核、核生长、形成连续薄膜。由于基板温度远低于蒸发源温度，因此，沉积物分子在基板表面将直接发生从气相到固相的转变过程。

气相物质的	{	产生	→	从源材料发射粒子（气相原子、分子、离子）
		输运	→	激发粒子输运到基片
		沉积	→	气相粒子在基片上成膜（凝结、形核、长大）

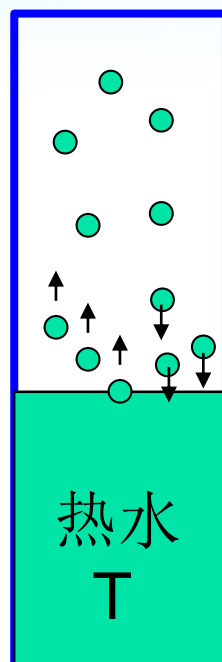


2. 饱和蒸气压

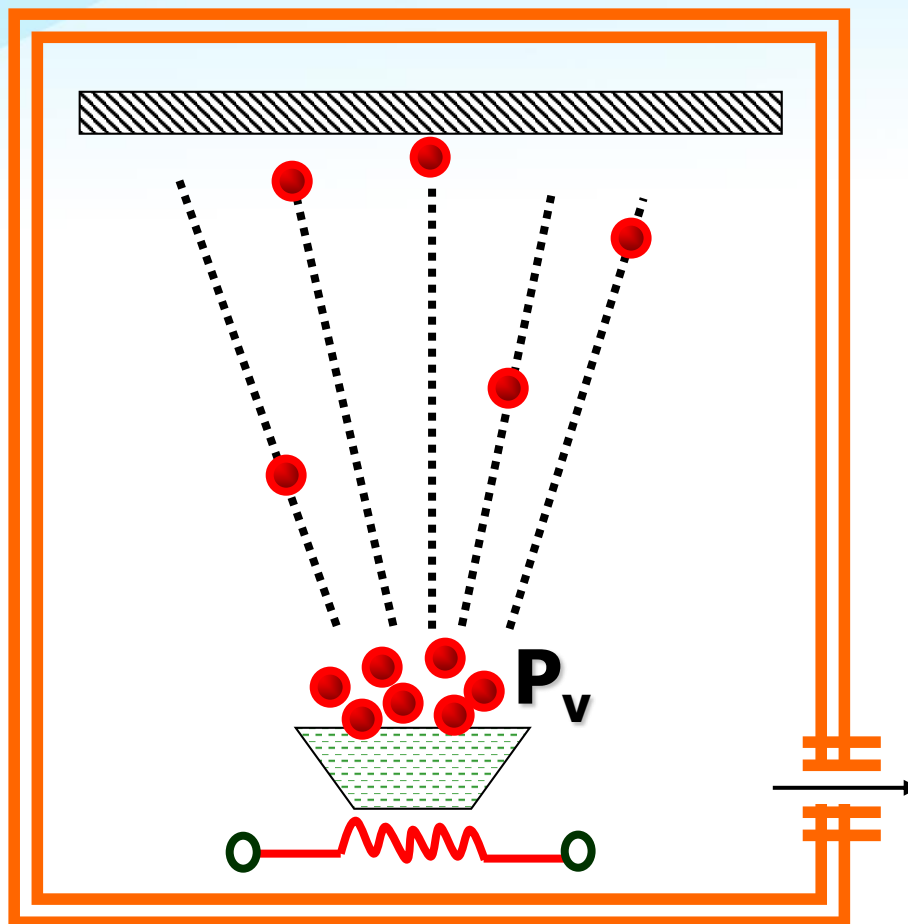
热蒸发：蒸发材料在真空中被加热时，其原子或分子会从表面逸出。

饱和蒸气压：气—液平衡称为饱和，饱和状态的气体与液体分别称为饱和气体与饱和液体，该状态下的压力称为饱和蒸气压。

2. 饱和蒸气压



饱和蒸气压：气—液平衡称为饱和，饱和状态的气体与液体分别称为饱和气体与饱和液体，该状态下的压力称为饱和蒸气压。



思考如下问题：饱和蒸气压与温度的关系？

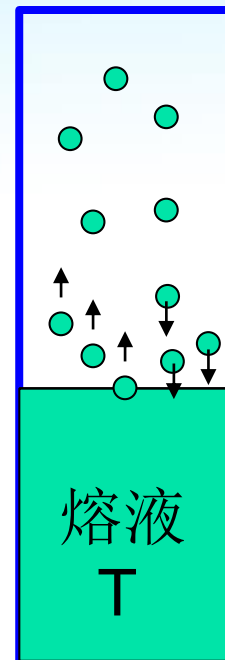
一般情况下，物质的饱和蒸气压随温度的上升而增大。

一定温度下，各种物质的饱和蒸气压不同，且具有恒定的数值。
相反，一定的饱和蒸气压必定对应一定的物质的温度。

蒸发材料的饱和蒸气压与温度之间的近似关系式。

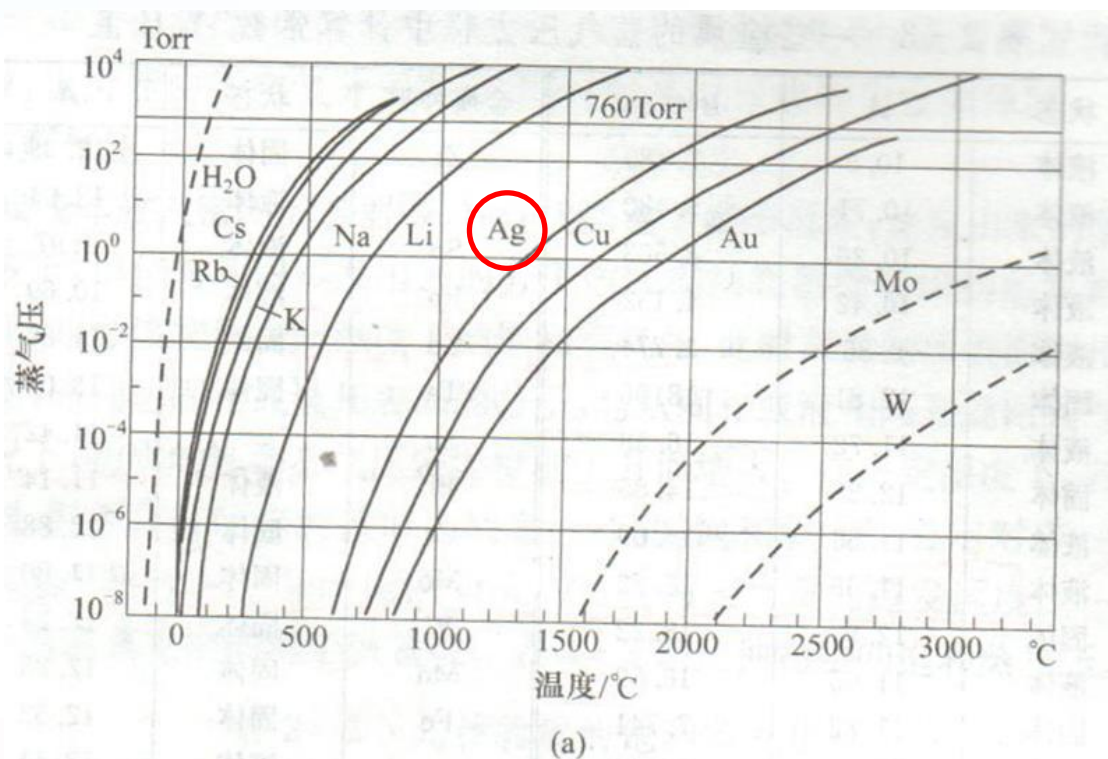
$$\lg P_v = A - \frac{B}{T}$$

式中 A 、 B 为常数， $A = C/2.3$ ， $B = H_v/2.3R$ ， **A 、 B 值可由实验确定。**（常见金属蒸气压方程中计算常数 A 、 B 值，可查询表2-3）



2.2.1 真空蒸发原理

饱和蒸气压随温度的升高而迅速增加



饱和蒸气压 P 与温度的关系曲线对于薄膜制作技术有重要的实际意义，它可以帮助我们合理地选择蒸发材料及确定蒸发条件。



3. 蒸发速率

由气体分子运动论，处于热平衡状态时，压强为 P 的气体单位时间内碰撞单位面积的分子数为：

$$J = \frac{1}{4} n v_a = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

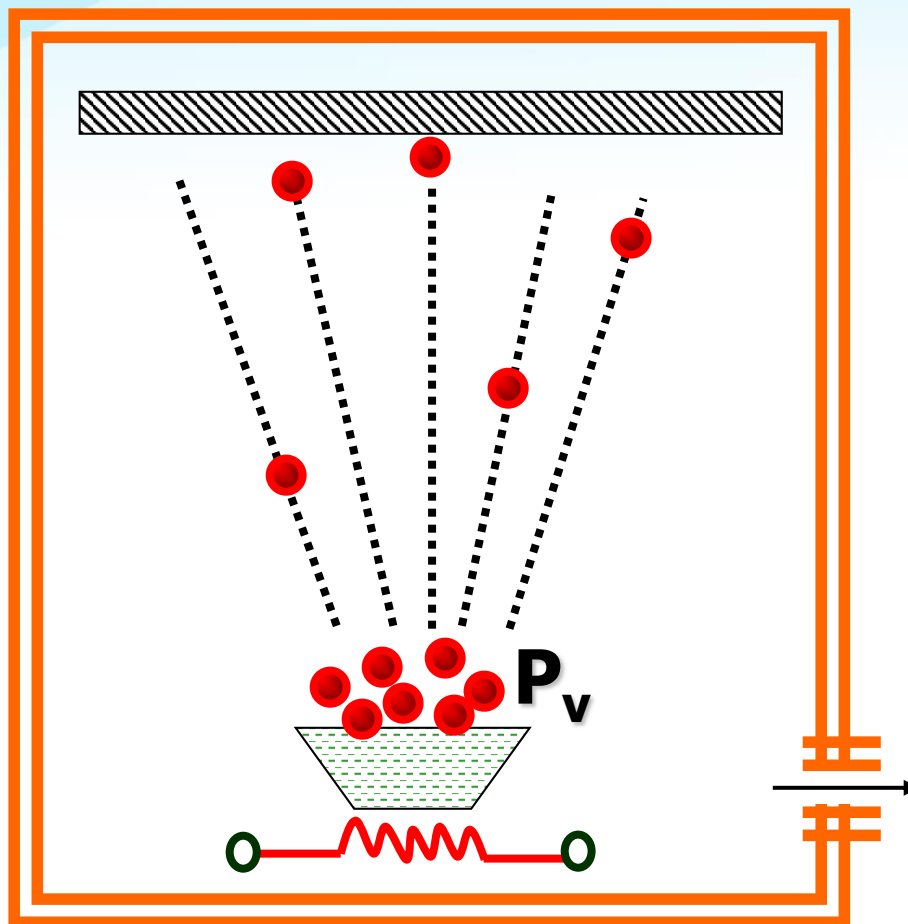
n : 分子密度

v_a : 算术平均速度

m : 分子质量

k : 玻尔兹曼常数

2.2.1 真空蒸发原理





如果碰撞蒸发面的分子中仅有占 α_c 的部分发生凝结， $1 - \alpha_c$ 部分被蒸发面反射返回气相中，那么在平衡蒸气压 P_v 下的凝结分子流量：

$$J_c = \alpha_c P_v / \sqrt{2\pi m k T}$$

α_c 为冷凝系数 $\alpha_c \leq 1$ ， P_v 为饱和蒸气压

在平衡状态，与从液相到气相的分子数相等，蒸发流量 J_v 等于 J_c

实际蒸发中，对于蒸发面既有气相压力 P_v ，也有液相压力 P_h （液体静压），则实际蒸发流量 J_v 为：

$$J_v = \frac{\alpha_v (P_v - P_h)}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

α_v 为蒸发系数，平衡时可以认为 $\alpha_v = \alpha_c$ 。



$$J_v = \frac{\alpha_v (P_v - P_h)}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

如果 $\alpha_c = 1$ 和 $P_h = 0$ 时，得到最大净蒸发速率，即最大蒸发速率

$$J_m = \frac{P_v}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

$$\approx 3.51 \times 10^{22} P_v \left(\frac{1}{\sqrt{TM}} \right) \quad (\text{个} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}, \text{Torr})$$

$$\approx 2.64 \times 10^{24} P_v \left(\frac{1}{\sqrt{TM}} \right) \quad (\text{个} / \text{m}^2 \cdot \text{s}, \text{Pa})$$

M: 蒸发物质的摩尔质量



如果对上式乘以原子或分子质量，则得到单位面积的质量蒸发速率

$$G = mJ_m = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot P_v$$

$$\approx 5.83 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot P_v \quad (\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}, \text{Torr})$$

$$\approx 4.37 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot P_v \quad (\text{kg} / \text{m}^2 \cdot \text{s}, \text{Pa})$$

此两式是描述蒸发速率的重要表达式，它确定了蒸发速率、蒸气压和温度之间的关系

必须指出，蒸发速率还与材料自身的表面清洁度有关



蒸发温度对蒸发速率的影响

将饱和蒸气压与温度关系式

$$\lg P_v = A - \frac{B}{T} \quad \text{代入}$$

$$G = mJ_m = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot P_v$$

并对其微分，即可得出蒸发速率随温度变化的关系式

$$\frac{dG}{G} = \left(2.3 \frac{B}{T} - \frac{1}{2} \right) \frac{dT}{T}$$

对于金属, $2.3B/T$ 通常在 $20 \sim 30$ 之间, 即有

$$\frac{dG}{G} = (20 \sim 30) \frac{dT}{T}$$



$$\frac{dG}{G} = (20 \sim 30) \frac{dT}{T}$$

在蒸发温度以上进行蒸发时，蒸发源温度的微小变化即可引起蒸发速率发生很大变化。

启示：镀膜时精确控制并稳定蒸发温度，进而获得均匀的物质蒸发速度。



例：计算1%的温度变化，Al蒸发薄膜生长速率的变化情况。B值为 $3.586 \times 10^4 \text{K}$ ，蒸发温度值为1830K时，饱和蒸气压为1托

$$\frac{dG}{G} = \left(2.3 \frac{B}{T} - \frac{1}{2} \right) \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dG}{G} = \left(\frac{3.586 \times 10^4}{1830} - \frac{1}{2} \right) \times 10^{-2} = 0.1909$$

蒸发源1%的温度变化会引起生长速率有19%的改变

用蒸发法制备薄膜过程中受到哪些启发？

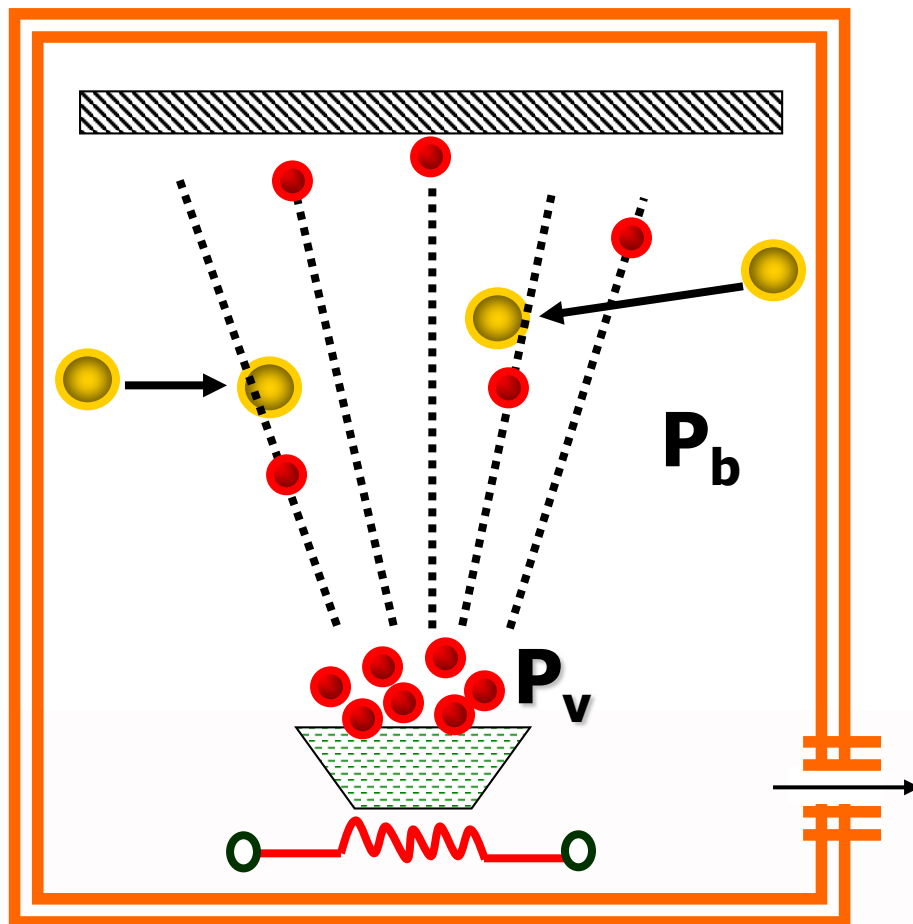
用蒸发法制备薄膜过程中，要想控制蒸发速率，必须精确控制蒸发源的温度，加热时尽量避免产生过大的温度梯度

4. 蒸发分子的平均自由程与碰撞几率

真空室中存在两种粒子，一种是蒸发物质的原子或分子。另一种是残余气体分子。

真空蒸发镀膜实际上都是在具有一定压强的残余气体中进行的

残余气体分子会对薄膜的形成过程以及薄膜的性质产生影响





思考如下问题：

如果沉积过程不在真空环境（或者真空度较低）下进行将怎样？

- (1) 蒸发原子或分子之间、以及与残余的空气分子碰撞，影响蒸发分子的直线行进，影响成膜均一性；
- (2) 蒸发原子或分子将与大量的空气分子碰撞，引起蒸发分子发生质变，如形成氧化物等；
- (3) 蒸发源被加热氧化物烧毁；
- (4) 气体分子沉积到基片表面使膜层受到污染。



沉积过程

在热平衡条件下，单位时间通过单位面积的气体分子数 N_g 为

$$N_g = 3.513 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{TM}} \quad (\text{个} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}, \text{Torr})$$

$$(J_m = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}})$$

P: 气体的压强 (托)

M: 气体的摩尔质量 (克)

T: 气体的温度(K)

N_g : 气体分子对基板的碰撞率

几种典型气体的 N_g

表 2-2 气体分子的碰撞次数

物 质	分子量	$N_g(\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})^*$	
		$10^{-5}(\text{托})$	$10^{-2}(\text{托})$
H_2	2	1.4×10^{15}	1.4×10^{18}
Ar	40	3.2×10^{15}	3.2×10^{18}
O_2	32	3.6×10^{15}	3.6×10^{18}
N_2	28	3.8×10^{15}	3.8×10^{18}

* $T=300\text{K}$, 粘附系数 $\alpha \approx 1$

- 1、真空室中镀膜材料饱和蒸气压为 10^{-5} 托时，每秒种大约有 10^{15} 个气体分子到达单位基板表面。
- 2、当残余气体的压强为 10^{-5} 托时，气体分子与蒸发物质原子或分子几乎按1:1的比例到达基板表面

要获得纯度高的薄膜，必须要求残余气体的压强非常低



输运过程

1) 蒸发分子或原子间相互作用

蒸发分子的平均自由程为

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi P d^2}$$
$$= \frac{3.107 \times 10^{-24} T}{P(\text{帕}) d^2}$$

n : 残余气体分子的密度

d : 碰撞截面, 大约为几个 $(\text{\AA})^2$



计算在 $4.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的气体压强下，碰撞截面为2平方埃，在1500 K时平均分子自由程

蒸发分子的平均自由程为：51.8 m

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi P d^2}$$

$$= \frac{3.107 \times 10^{-24} T}{P(\text{帕}) d^2}$$

在高真空的条件下大部分的蒸发分子几乎不发生碰撞而直接到达基板表面



2) 蒸发分子或原子与残余气体分子间相互作用

设 N_0 个蒸发分子飞行距离为 x 后，未受到残余气体分子碰撞的数目为

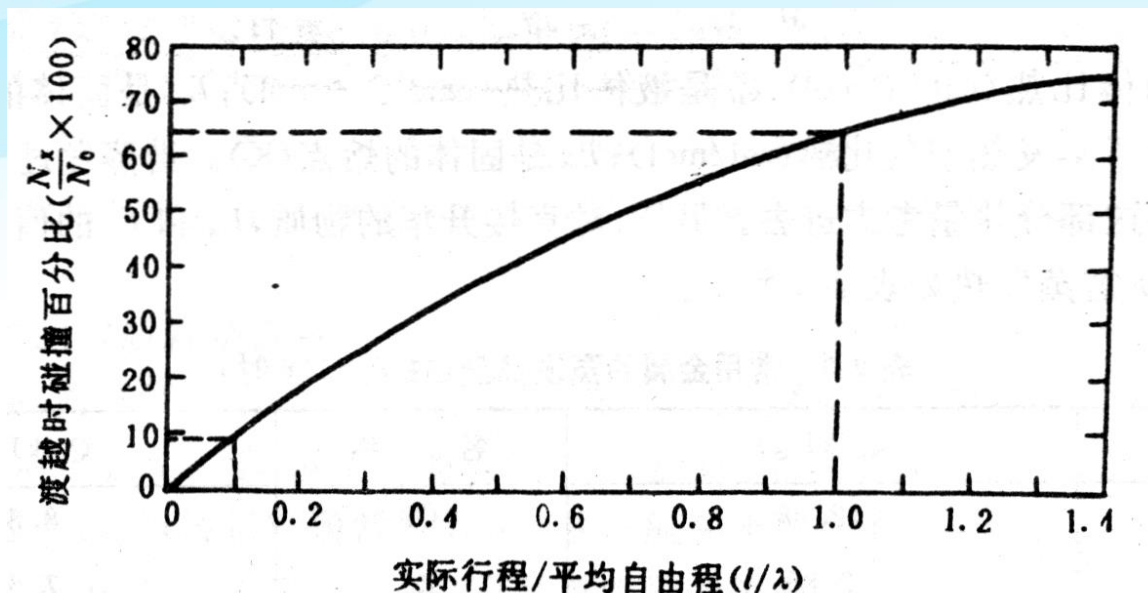
$$N_g = N_0 e^{-x/\lambda}$$

则被碰撞的分子百分数

$$f = 1 - \frac{N_g}{N_0} = 1 - e^{-x/\lambda} \quad (e = 2.718)$$

根据上式可以进行计算所得蒸发分子在源一基之间渡越过程中，蒸发分子的碰撞百分数与实际行程对平均自由程之比的曲线

2.2.1 真空蒸发原理



当平均自由程等于源—基距离时，大约有63%的蒸发分子受到碰撞；如果平均自由程增加10倍，则碰撞几率减小到9%左右

只有在平均自由程较源—基距大得多的情况下，才能有效减少蒸发分子在渡越中的碰撞现象

合理方法：（1）减少残余气体—提高背景真空度
（2）合适的源-基距



2.2.2 蒸发源的蒸发特性

在物质的蒸发过程中，蒸发原子的运动具有明显的**方向性**。并且，由于被蒸发原子的运动具有方向性，因而沉积薄膜本身的**均匀性**以及其**微观组织**也将受到影响。

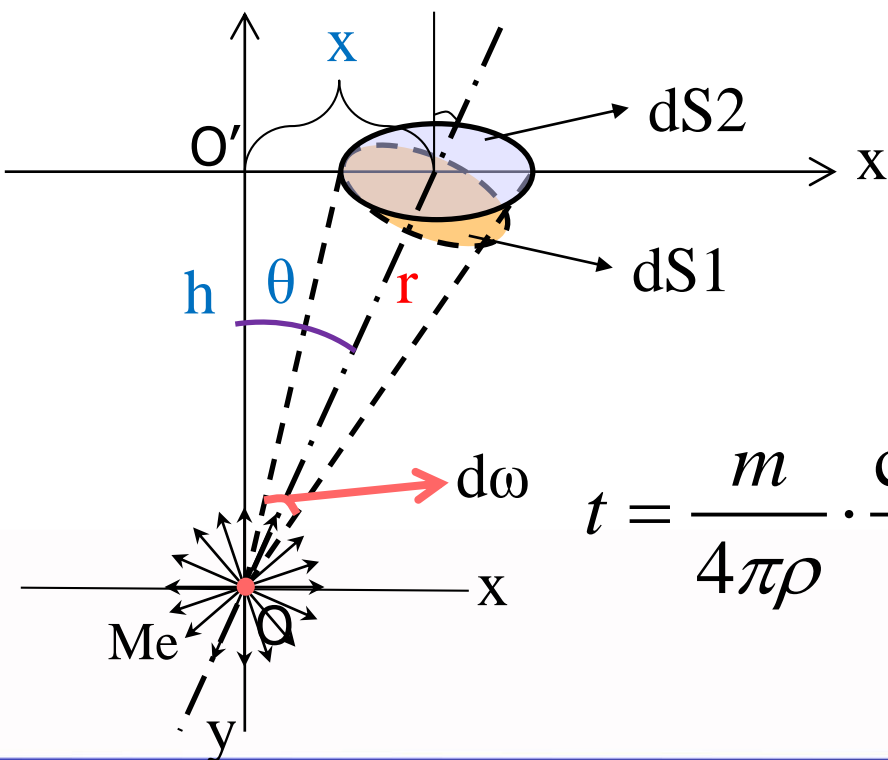
基片上**不同蒸发位置的膜厚**，取决于蒸发源的蒸发特性、基片与蒸发源的几何形状、相对位置以及蒸发物质的蒸发量等多种因素。

几种常见的蒸发源。

1、点蒸发源

相对衬底距离较远，尺寸较小的蒸发源都可以被认为是**点蒸发源**。能够从各个方向蒸发等量材料的微小球状蒸发源。

点蒸发源空间角示意图



$$dm = \frac{m}{4\pi} d\omega$$

$$= \frac{m}{4\pi} \cdot \frac{\cos \theta}{r^2} \cdot dS_2$$

$$d_{\omega} = \frac{d_{s1}}{r^2}$$

$$d_{s1} = d_{s2} \cdot \cos \theta$$

$$dm = \rho \cdot t \cdot dS_2$$

t为厚度

$$t = \frac{m}{4\pi\rho} \cdot \frac{\cos \theta}{r^2} = \frac{mh}{4\pi\rho r^3} = \frac{mh}{4\pi\rho(h^2 + x^2)^{3/2}}$$



$\theta = 0$ 时, $\cos \theta = 1$, t_0 表示原点处的膜厚, 则

$$t_0 = \frac{m}{4\pi\rho h^2}$$

为基片表面内所能得到的最大膜厚。

基片平面内的任意处的膜厚分布可表示为:

$$t = \frac{1}{[1+(x/h)^2]^{3/2}} t_0$$

2. 小平面蒸发源

这种蒸发源的发射特性具有方向性，使得在 θ 角方向蒸发的材料质量和 $\cos \theta$ 成正比。

$$\begin{aligned} dm &= \frac{1}{\pi} \cdot m \cdot \cos \theta \cdot d\omega \\ &= \frac{m \cos \theta \cos \beta dS_2}{\pi r^2} \end{aligned}$$

$$t = \frac{m}{\pi \rho} \cdot \frac{\cos \theta \cos \beta}{r^2} = \frac{mh^2}{\pi \rho (h^2 + x^2)^2}$$

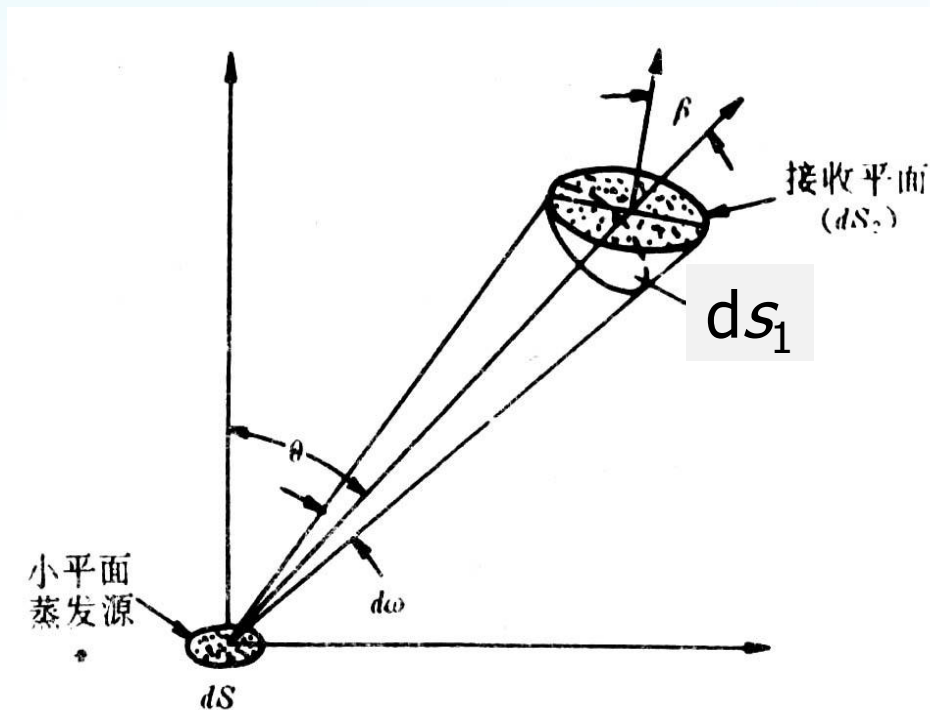


图 2-5 接受角度对淀积厚度的影响

$\theta = 0, \beta = 0$ 时, t_0 表示原点处的膜厚, 则

$$t_0 = \frac{m}{\pi \rho h^2}$$

为基片表面内所能得到的最大膜厚。

基片平面内的任意处的膜厚分布可表示为:

$$t = \frac{1}{[1 + (x/h)^2]^2} t_0$$

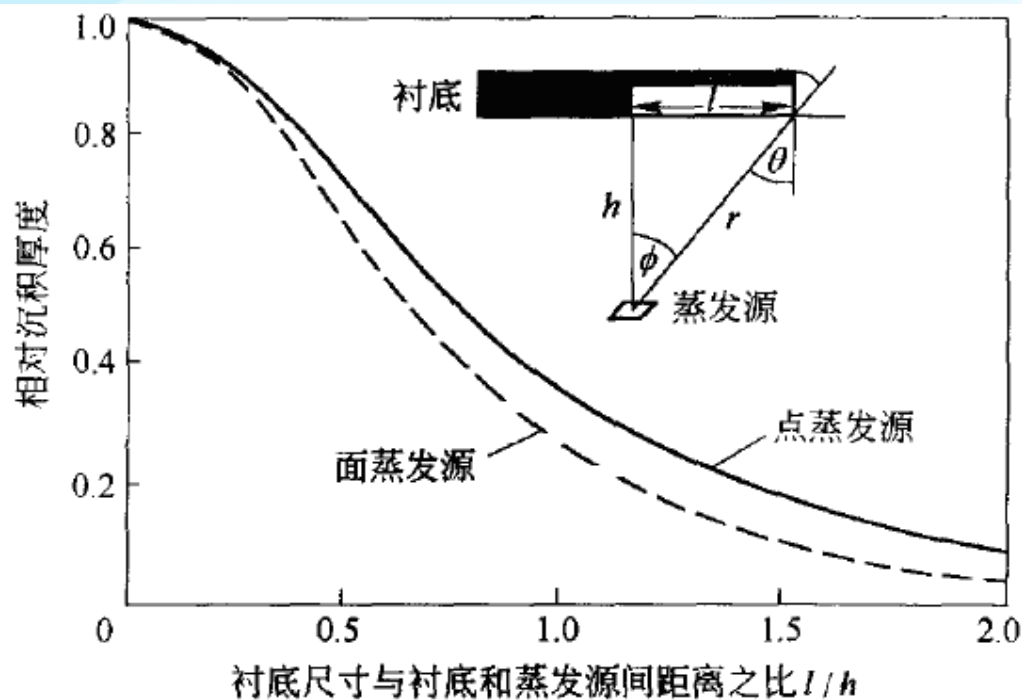


图 2.6 点源与面源情况下薄膜相对沉积速率与衬底距离和尺寸的关系

点源蒸发的厚度分布略均匀些。

在给定蒸发物、蒸发源和基板距离的情况下，平面蒸发源的最大厚度可为点源的4倍左右。



2.2.3 蒸发源的加热方式

蒸发装置是实现蒸发的关键部件。最常用的有：电阻法、电子束法、高频法等。

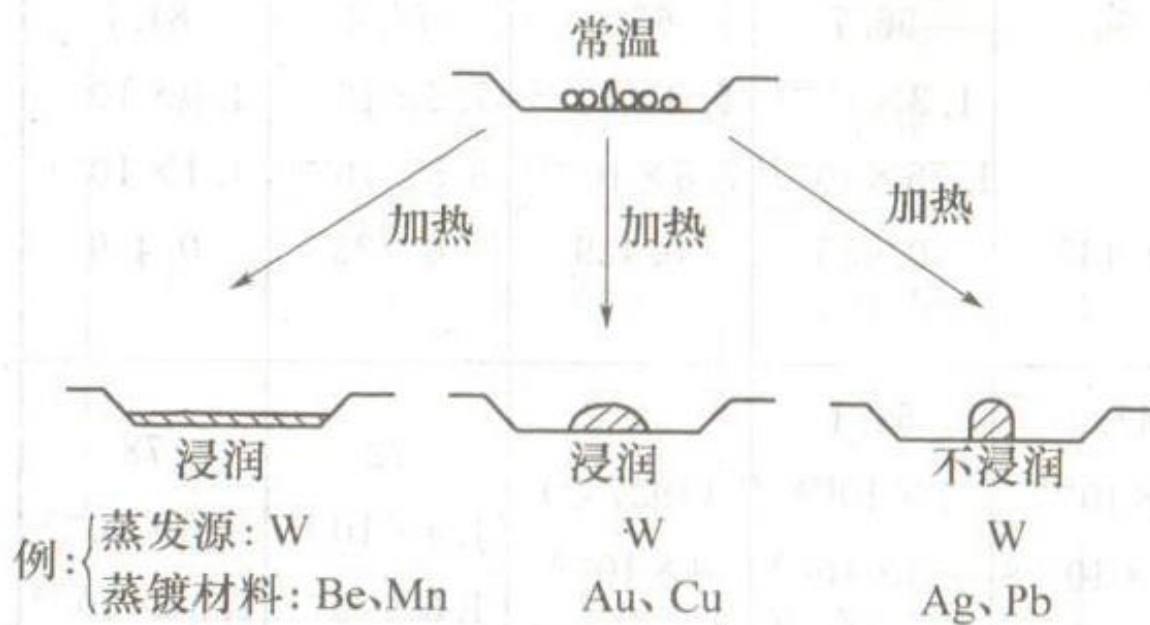
1 电阻加热蒸发（熔点低于**1500 °C**的镀料）

低电压大电流供电（**150~500**）A*10 V，通过电流的焦耳热使镀料熔化、蒸发或升华。

对加
热材
料的
要求

1. 高熔点：蒸发源材料的熔点必须高于镀料的蒸发温度。
2. 饱和蒸气压低：防止和减少高温下蒸发源材料会随镀料蒸发而成为杂质进入镀膜层。
3. 化学性能稳定，高温下不与蒸发材料反应。
4. 良好的耐热性，功率密度变化较小。
5. 原料丰富、经济耐用。

选择蒸发加热材料时，必须考虑蒸镀材料与蒸发材料的“湿润性”问题。



- **湿润良好：** 蒸发面积大、稳定，可以认为是面蒸发源蒸发。
- **湿润小：** 可以认为是点源蒸发，稳定性差。





2 电子束蒸发

电阻加热蒸发已不能满足蒸镀某些高熔点金属和氧化物材料的需要，特别是制备高纯薄膜。电子束加热蒸发法克服了电阻加热蒸发的许多缺点（如高污染、低加热功率以及可达到温度低等），得到广泛应用。

- 可聚焦的电子束，能局部加温元素源，因不加热其它部分而避免污染
- 高能量电子束能使高熔点元素达到足够高温以产生适量的蒸气压



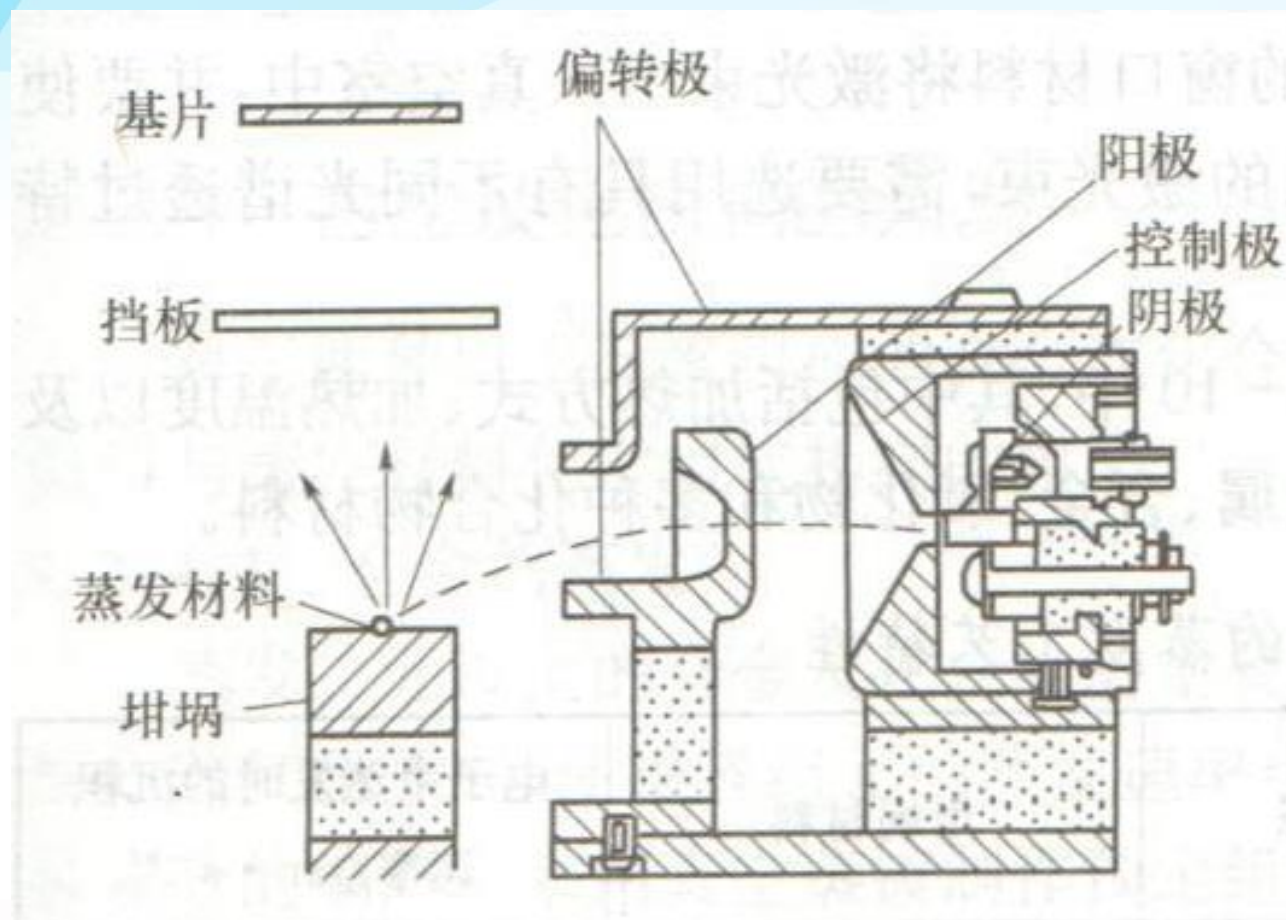
电子束蒸发源的优点：

1. 束流密度高，能获得远比电阻加热源更大的能量密度。
2. 被蒸发材料置于水冷坩埚内，避免了容器材料的蒸发，以及容器材料与蒸发材料的反应，提高了薄膜的纯度。
3. 热量直接加到蒸镀材料表面，热效率高，热传导和热辐射损失小。

电子束蒸发源的缺点：

1. 可使蒸发气体和残余气体电离，有时会影响膜层质量；
2. 电子束蒸镀装置结构复杂，价格昂贵；
3. 产生的软X射线对人体有一定的伤害。

电子束蒸发装置的结构 直型枪



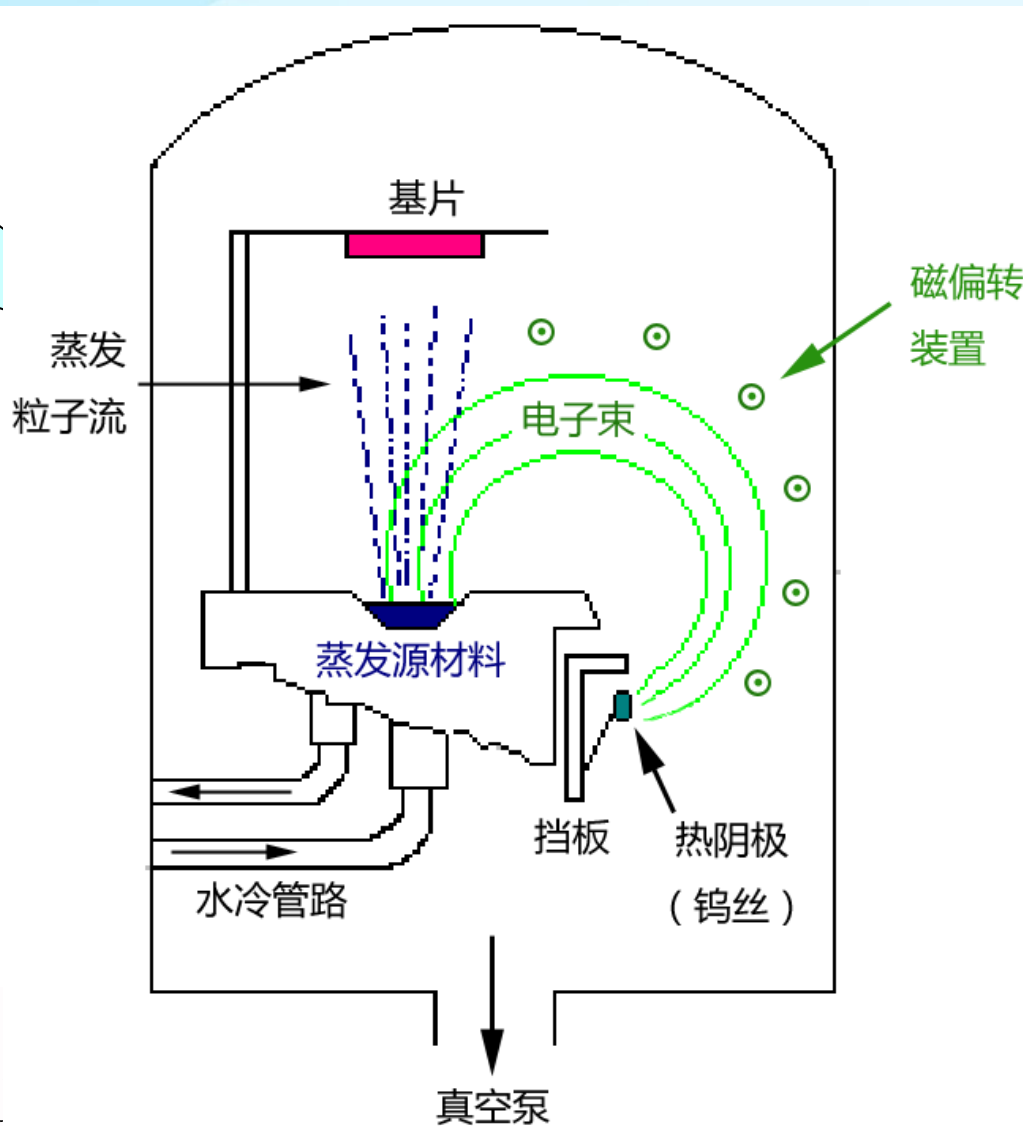
较高的能量密度 >
100 KW/cm², 易于调节控制。

缺点：体积大、成本高。
蒸镀材料会污染枪体。

图 2-12 直枪蒸发源原理图

e 型枪

吸收电子束
与蒸发的中
性离子碰撞
产生的正离
子



吸收反射
电子、背
散射电子、
二次电子

1-发射体
极, 7-电

集极, 6-吸收
电子, 10-等离子体

3. 高频感应蒸发源

将装有蒸发材料的坩埚放在高频（通常为射频）螺线管线圈的中央，使蒸发材料在高频电磁场感应下产生强大的涡流损失，致使蒸发材料升温而蒸发。

高频感应蒸发源的特点：

1. 蒸发速率大，比电阻蒸发源大10倍左右；
2. 蒸发源温度均匀稳定，不易产生飞溅；
3. 蒸发材料是金属时，从内部加热；
4. 蒸发源一次加料，无需送料机构，控温容易，热惰性小，操作简单。

缺点：

蒸发装置需屏蔽，高频发射器昂贵

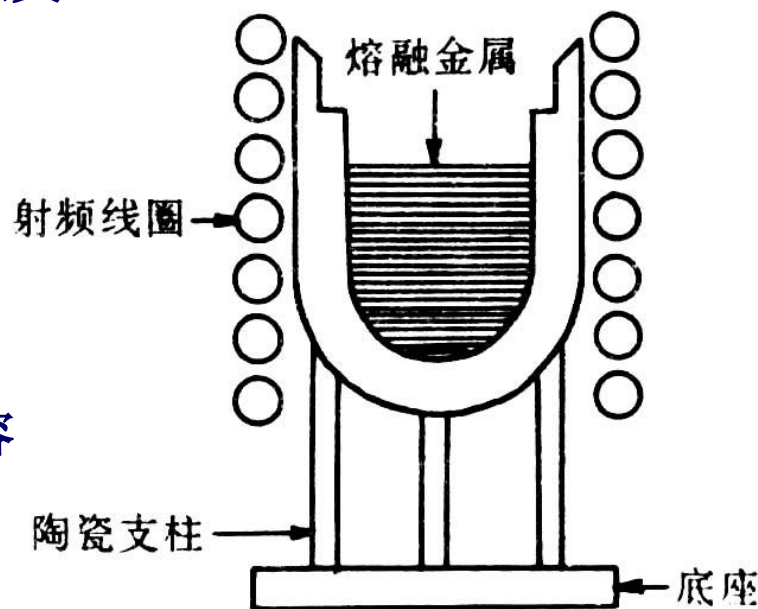
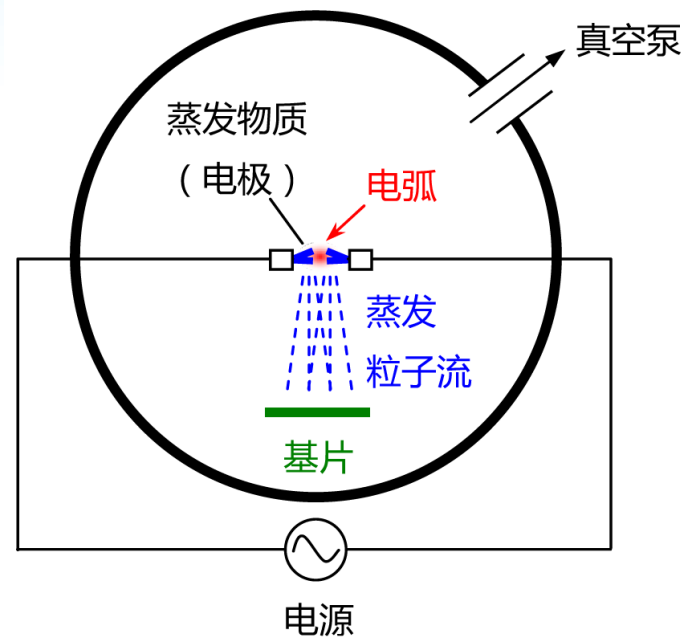


图2-22 高频感应加热源的工作原理

4. 电弧蒸发法

蒸发材料作为电极棒安装在与蒸镀室绝缘的两根电极支持棒上，蒸镀室的真空度达 10^{-6} - 10^{-7} Torr后，在电极间加交流电压 10 - 50 V，移动一个电极，使其与另一电极接触。随后立即拉开。这样，在电极间产生电弧放电，电极材料蒸发，在与蒸发源相距适当距离的基片上形成薄膜。

避免：加热丝、坩埚与蒸镀物质发生反应的问题；加热源蒸发出的原子混入薄膜以及难于蒸镀高熔点物质的问题。



电弧加热蒸发装置示意图

5 脉冲激光蒸发法 (PLD)

- **CO激光器** 利用高能激光作为热源蒸镀薄膜是一项新技术
- 钕玻璃激光器
- 钕铝石榴石 (**YAG**) 激光
- 控制激光功率、束斑大小 和脉冲宽度，
可以方便地调节蒸发速率和加热温度

1. 可达到极高的温度，可蒸发任何高熔点材料，且获得很高的蒸发速率；
2. 非接触式加热，避免蒸发源的污染，简化了真空室，非常适合在超高真空下制备高纯薄膜；
3. 能对某些化合物或合金进行“闪烁”蒸发，有利于保证薄膜成分的组成和防止分解，是淀积介质薄膜、半导体薄膜和无机化合物薄膜的好方法。

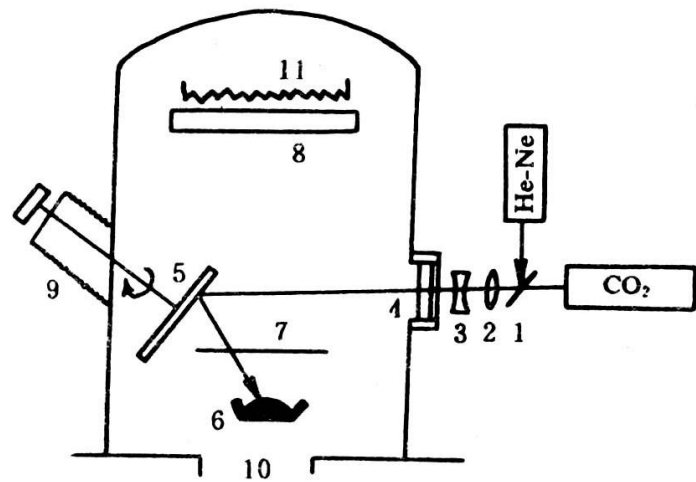


图2-29 激光蒸发装置简图

- 1—分束镜 2—聚焦透镜 3—散焦透镜
4—Ge 或 ZnSe 密封窗 5—带护板反射镜
6—坩埚 7—挡板 8—基板 9—波纹管
10—接真空系统 11—加热器



2.2.4 合金及化合物的蒸发

对于两种以上元素组成的合金和化合物薄膜，在蒸发时如何控制组分，以获得与蒸发材料化学比不变的膜层，是薄膜技术中的一个重要问题。

1. 合金的蒸发

二元以上合金或化合物，由于各成分饱和蒸气压不同，蒸发速率不同，从而使蒸发源发生分解和分馏，引起薄膜成分偏离。

1. 合金的蒸发

1) 瞬时蒸发法又称“闪烁”蒸发法。

将细小的合金颗粒，逐次送到非常炙热的蒸发器或坩埚中，使一个一个的颗粒实现瞬间蒸发。

如果颗粒尺寸很小，几乎可以对任何成份同时蒸发。

优点：可以获得成分均匀的薄膜，方便进行掺杂。

缺点：蒸发速率难于控制，蒸发速率不能太快。

多用于**III-V**族及**II-VI**半导体化合物薄膜的制作。

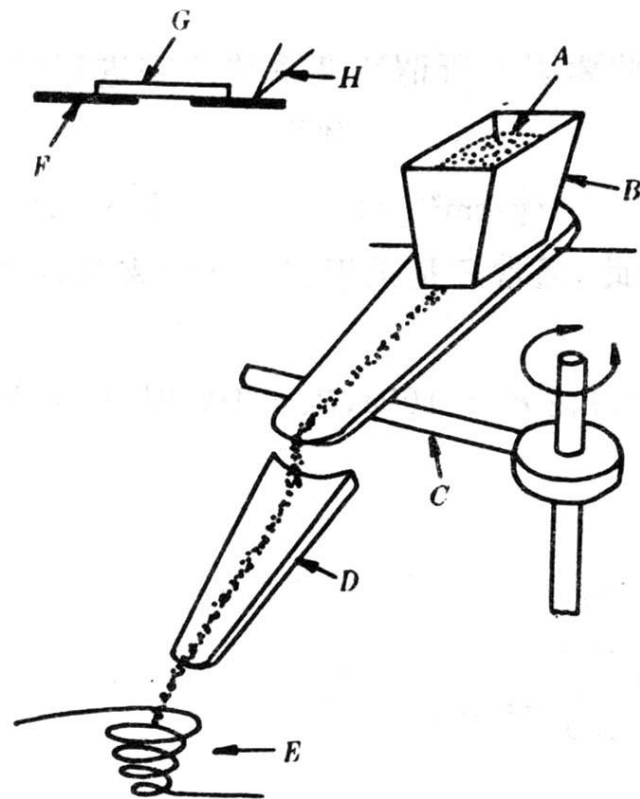


图2-23 瞬时蒸发法原理

A—粉状原料	B—漏斗	C—漏斗支撑杆
D—滑槽	E—钨丝	F—挡板
G—基片	H—热电偶	

2) 双源或多源蒸发法

将要形成合金的每一成分，分别装入各自的蒸发源中，然后独立地控制其蒸发速率，使达到基板的各种原子符合组成要求。

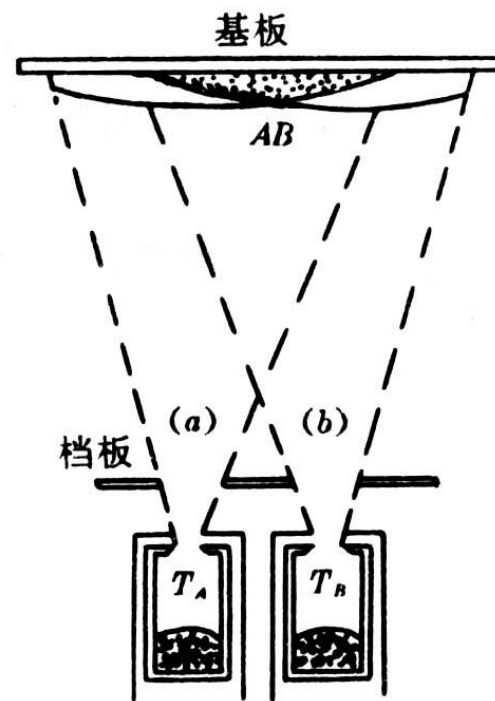


图2-24 双源蒸发原理示意

T_A —物质 A 的蒸发温度 T_B —物质 B 的蒸发温度

(a)—物质 A 的蒸气流 (b)—物质 B 的蒸气流

AB—合金薄膜

有利于提高膜厚成份分布的均匀性。

2. 化合物的蒸发

电阻蒸发法、反应蒸发法、双源或多源蒸发法、三温度法和分子束外延法等。

1) 反应蒸发法

将活性气体导入真空室，并与蒸发源逸出的金属原子、低价化合物分子在基板表面淀积过程中发生化学反应，从而形成所需高价化合物薄膜。

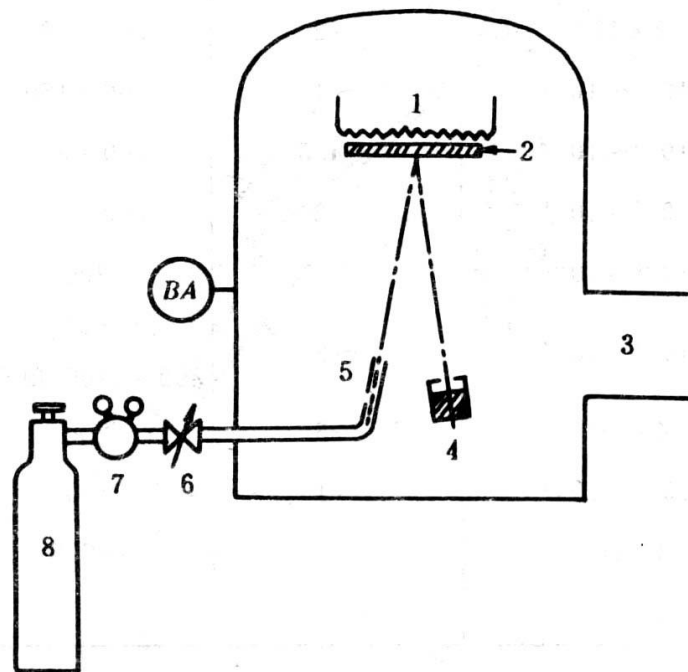


图2-25 反应蒸发镀膜原理

1—加热器 2—基片 3—排气系统 4—蒸发源
5—气体喷口 6—可调放气阀 7—减压阀
8—反应气体瓶 BA—真空计

2) 三温度法

(双蒸发源反应蒸发法)

分别控制低蒸气压元素 (**III**) 的蒸发温度 T_{III} 、高蒸气压元素 (**V**) 的蒸发温度 T_{V} 和基板温度 T_{s} ，一共三个温度，即三温度法。

由于相当于在高蒸气压元素气氛中蒸发低蒸气压元素，所以，类似于反应蒸发法。

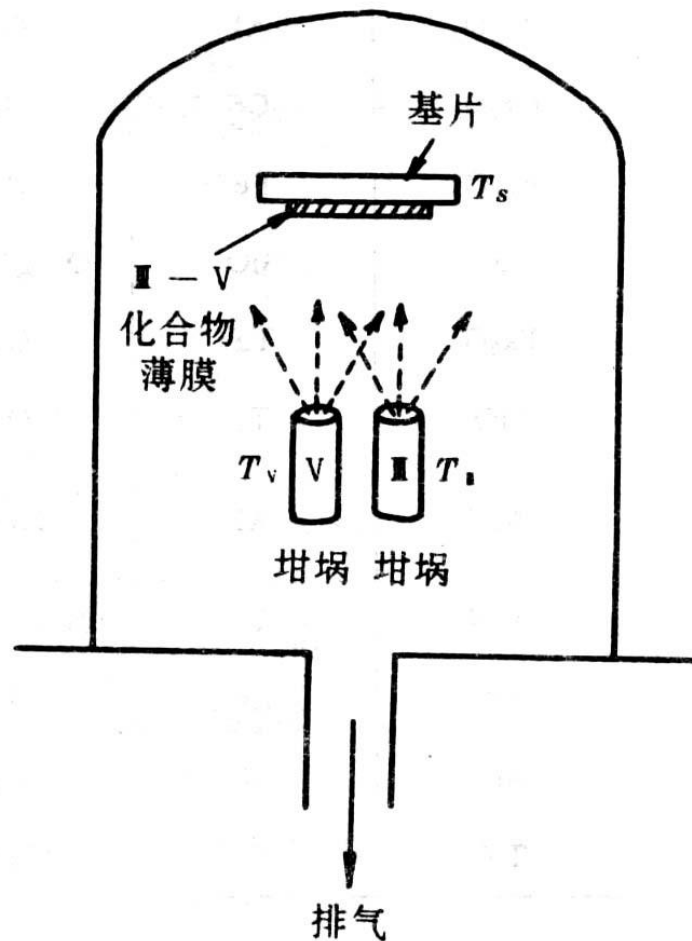


图2-26 三温度法原理

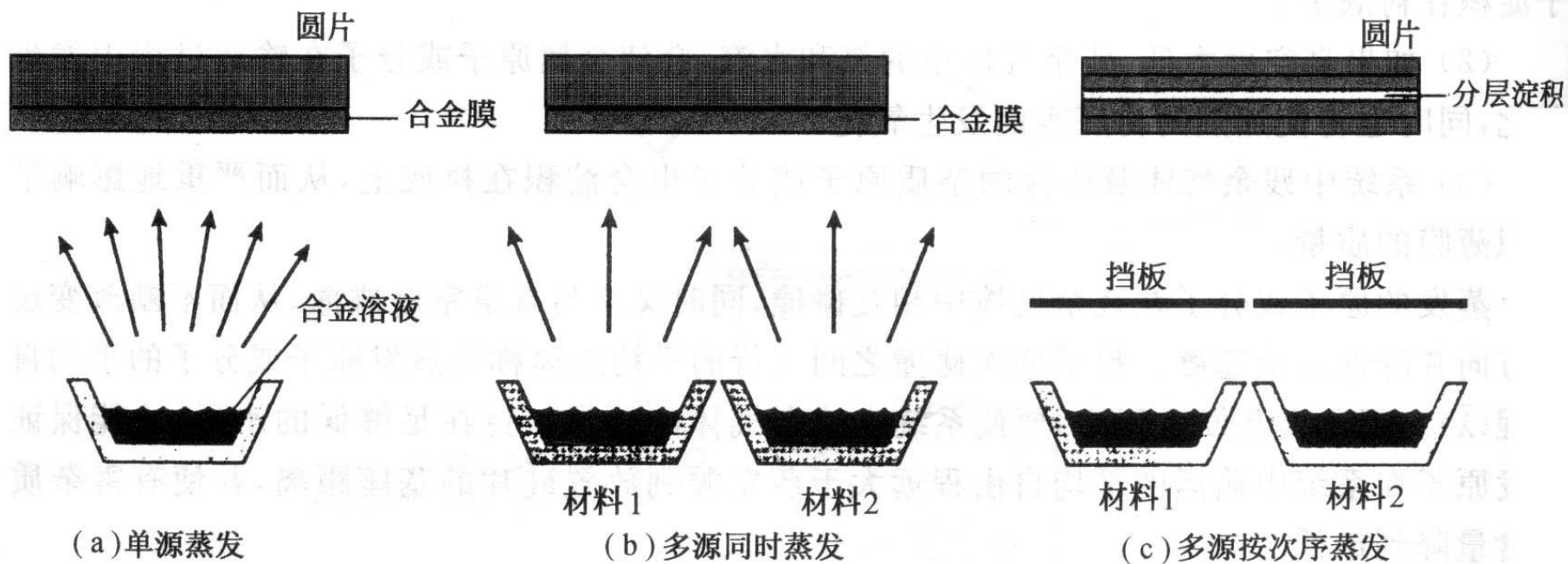


■ 多组分薄膜的蒸发方法

利用蒸发法制备多组分薄膜的方法主要有三种方法

- (1) **单源蒸发法**：先按薄膜组分比例的要求制成合金靶，然后对合金靶进行蒸发、沉积形成固态薄膜。基本要求是合金靶中各组分材料的蒸汽压比较接近。
- (2) **多源同时蒸发法**：利用多个坩埚，在每个坩埚中放入薄膜所需的一种材料，在不同温度下同时蒸发。
- (3) **多源顺序蒸发法**：把薄膜所需材料放在不同坩埚中，但不是同时蒸发，而是按顺序蒸发，并根据薄膜组分控制相应的层厚，然后通过高温退火形成需要的多组分薄膜。

2.2.4 合金及化合物的蒸发





作业

1. 简述物理气相沉积概念及主要特点。
2. 简述真空蒸发镀膜三个基本过程，及其在真空度较高环境下进行的必要性。
3. 简述如下几种蒸发源加入方式的加热原理：电阻加热蒸发、电子束蒸发、电弧蒸发、高频感应蒸发和激光脉冲蒸发。