

## 实验九 磁控溅射镀膜技术

### 真空预备知识

薄膜技术在当代科学技术、工业生产以及日常生活中有着广泛的应用。薄膜制备是用物理的或化学的方法在衬底表面上形成一层或多层薄膜,以获得特定的物理性质,从而实现特定功能的一门技术。制备薄膜的手段有物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。PVD法又包括热蒸发(电阻加热蒸发、电子束蒸发和脉冲激光蒸发)、溅射和离子镀等,所有这些方法只能在真空中进行。“真空”是指气压低于一个大气压的气体状态。在真空状态下,单位体积中的气体分子数大大减少,分子平均自由程增大,气体分子之间、气体分子与其它粒子之间的相互碰撞也随之减少。这些特点被广泛应用于科学研究和生产的许多领域中,例如:电子器件、大规模集成电路、加速器、表面物理、热核反应、空间环境模拟、真空冶炼和真空包装等。

#### 1、真空的基本术语

##### 1) 真空度与压强

周围环境的压强定义为大气压(atm),  $1.0 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.01 \text{ bar} = 760 \text{ torr} = 760 \text{ mmHg}$  柱。真空容器中的真空度是用其中气体的压强表示,压强越低真空度越高。

##### 2). 分子的平均自由程

在给定的压强和温度下,分子在碰撞其它分子前所运动的平均距离被称为气体分子的平均自由程(简称 *MFP*)。由气体分子动力学知道,气体分子的 *MFP* 可按下式计算:

$$MFP = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma^2}, \quad (0-1)$$

其中,  $n$  为单位体积内的气体分子数,  $\sigma$  为分子有效直径。由此可见,气体分子的 *MFP* 取决于单位体积内的分子数  $n$ 。而  $n$  与压强  $p$  成正比,也就是说, *MFP* 与  $p$  成反比。

##### 3). 真空度区域的划分

真空度区域的划分无严格的界限,大致可以分为三个区域:低真空、高真空和超高真空。低真空范围从  $10^5 \text{ Pa}$  到  $1 \text{ Pa}$ , 可以用旋转叶轮泵,如机械泵获得。在这些泵中,油提供了真空和大气之间的密封。由于它们的构造,油蒸气容易进入真空系统而导致样品碳氢化合物污染。这些泵只能使气体分子的密度减少到大约  $10^{15}/\text{cm}^3$ , 不足以为真空镀膜的膜料分子提供足够长的平均自由程。

高真空在  $1 \text{ Pa}$  与  $10^{-6} \text{ Pa}$  之间,可由两类不同的泵即扩散泵和涡轮分子泵达到。借助热油工作的扩散泵具有非运动部件的优点,它需要机械泵来进行前级抽真空。扩散泵用于对油污染要求不是很高的情形,如一些分子束实验、真空镀膜等。而当污染很重要时,就要用涡轮分子泵。这些涡轮分子泵利用一组旋转的按一变化角度倾斜的叶轮碰撞剩余气体分子使其按一个方向运动。在最新型号的分子泵中已去除了润滑油,这大大减少了污染真空的机会,当然在用机械泵作为分子泵的前级泵使用时必须采取措施克服返油现象。在低压端,气体分子减少到  $10^9/\text{cm}^3$ , 这比低真空有了大大的改进。

利用标准的真空部件和离子泵得到从  $10^{-7} \text{ Pa}$  到  $10^{-9} \text{ Pa}$  之间的压强已经是很平常的事了。象扩散泵一样,离子泵也没有转动部件。离子泵利用高压诱导所谓的冷阴极发射,电子从阴

极发射出来，这些电子向正电极加速，电离剩余气体的原子，电离的原子又被电场加速致嵌入化学反应盘中。离子泵能使分子的密度下降到大约  $10^6/\text{cm}^3$ 。

## 2、真空的获得

真空系统是由各种真空元件组合而成的，它主要包括：被抽空的容器（钟罩），抽真空用的真空泵，把各个真空元件连接在一起的真空导管，各种真空元件如真空阀门、储气罐、蒸气冷凝捕集器等，以及测量真空度的真空计等。真空泵可分为三大类：1）第一类是往大气中排气的泵。这种泵一般称为“粗抽泵”或“前级泵”。它可以从大气压下开始工作。可以单独使用或与其它需要在出口处维持一低气压的泵连用。旋转机械泵、活塞式机械泵等都属于这一类。2）第二类是只往低于大气压的环境中排气的泵。这类泵是在气体相当稀薄时才能开始工作，并把气体排送到已被前级泵抽成低真空的地方。这类泵称为“高真空泵”，如扩散泵、分子泵等。3）第三类是可束缚住系统中的气体和蒸气的泵，如吸附泵、低温泵等。下面介绍本实验用到的机械泵及分子泵的结构及工作原理。

### 1) 机械泵

机械泵是利用机械方法使工作室的容积，周期性地扩大和压缩来实现抽气的，是一种低真空泵，单独使用时可获得低真空，在真空机组中用作前级泵。

旋片式真空泵结构和工作原理如图 0-1 所示。主要部件为圆筒形定子、偏心转子和旋片。偏心转子绕自己中心轴按箭头所示方向转动，转动中定子、转子在 E 处保持接触，旋片靠弹簧作用始终与定子接触。两旋片将转子与定子间的空间分隔成两部分。进气口与被抽容器相连通。出气口装有单向阀。转子处于 (a) 时，开始由进气口吸入气体；当转子由 (a) 转向 (b) 时，空间 A 不断扩大，吸入的气体不断量不断增加；转子转到 (c) 位置，空间 A 和进气口隔开，此时 A 体积最大；转到 (d) 位置气体被推向左侧空间，并被逐渐压缩；到位置 (e) 时，气体的压强升高，直到冲开单向排气阀排出泵外。转子连续转动，这个过程就不断重复，从而把与进气口相连通的容器内气体不断抽出，达到真空状态。

机械泵在工作过程中，转子在快速运动，两片旋片在不断伸缩，在定子与转子、旋片与定子、旋片与转子各自的接触处都存在磨擦，同时为了实现相对运动，活动零件相互间留有

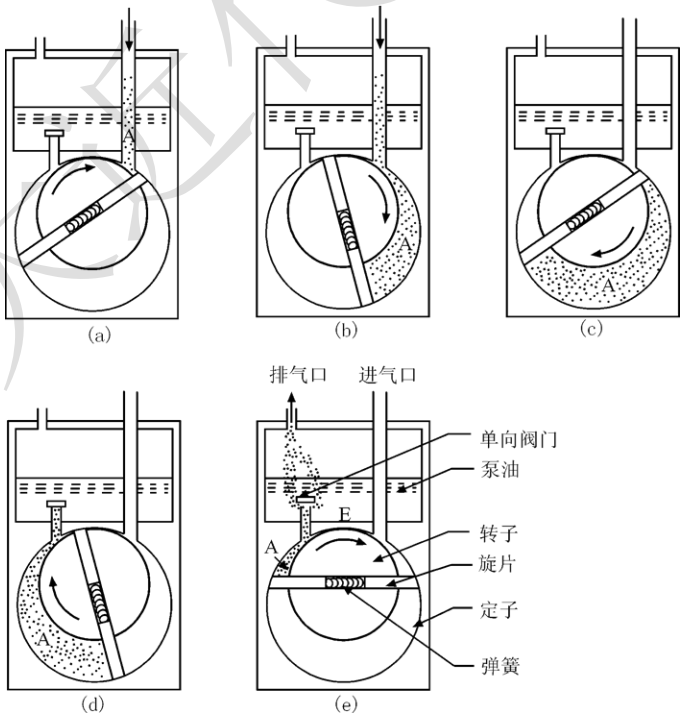


图 0-1 机械泵工作原理图

一定的公差，即存在着微小间隙。因此，整个泵体必须浸没在机械泵油中才能工作。泵油起着密封润滑和冷却的作用。机械泵的极限真空度是指被抽容器不漏气，经机械泵充分抽气后所能达到的最高真空度。当抽气一段时间后压强不再降低，即到达极限真空。一般机械泵的极限真空度为 0.1 Pa。

机械泵使用注意事项：

- a) 机械泵转子转动方向，必须按泵上规定方向，不能反向。否则会把泵油压入真空系统。
- b) 由于被抽气体在泵内被压缩，而且压缩比又大，如气体中含有蒸汽，会因压缩而凝成液体混入泵油中排不出去。因此，一般机械泵不宜用于抽蒸汽或含蒸汽较多的气体，具有气镇装置的机械泵才适于抽含有蒸汽气体。
- c) 机械泵停机后要防止发生“回油”现象。为此停机后须将进气口与大气接通，通常在机械泵进气口接上电磁阀，停机时，电磁阀断电靠弹簧作用转向接通大气。

2) 涡轮分子泵

涡轮分子泵的结构示意图如图 0-2a 所示。涡轮分子泵由一系列高速旋转的动片和固定的静片组成，动片、静片相间排列，叶齿倾角相反。气体分子与高速旋转的动片相碰撞，获得沿运动表面方向的速度分量，由于气体分子从动片的一侧到达另一侧的几率不同，从而产生了气体分子的定向运动（图 0-2b）。通过一系列动片和静片，使气体分子不断定向运动，产生抽气效果和压缩气体作用。工作压强范围为  $1\sim 10^{-8}\text{Pa}$ 。泵的转速为 10000 转/分到 55000 转/分，这种泵的抽速范围很宽，但不能直接对大气排气，气体分子需满足分子流条件才能正常运转，因而需要配置前级机械泵。分子泵抽速与被抽气体的种类有关，如对氢的抽速比对空气的抽速大 20%。

分子泵适用于真空作业，如真空冶炼，半导体提纯，大型电子管排气、原子能工业、空间模拟等。

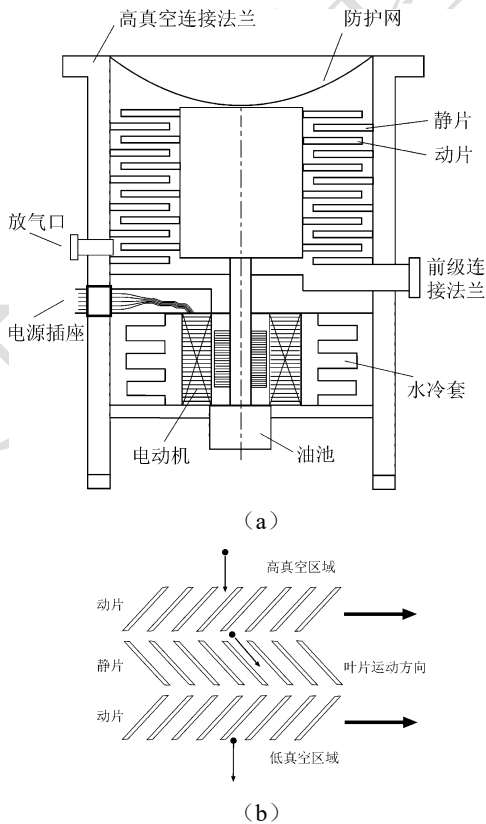


图 0-2 涡轮分子泵结构示意图 (a) 和抽气原理图 (b)

3、真空的测量

检测真空系统真空度的仪器称为真空计。按照真空计的工作原理大体可分为热传导型、电离型、电容型、黏滞性型、分压力型等，也可以按照测量适用范围（低真空、高真空等）分类。镀膜机使用的真空计通常称为复合真空计，由适用不同范围的真空计组合成。下面介绍常用的组合：热偶真空计与电离真空计的原理。注意不同设备选用真空计不同，详见实验室相关说明。

### 1) . 热偶真空计（热偶规）

热偶真空计是热传导真空计的一种，使用的测压元件为热偶规，其结构如图 0-3 所示。热偶管留有管口与真空系统相连接。加热丝中通以恒定电流（90-130mA）时，其温度取决于周围的散热条件。由于气体热导率随压强变化，所以热丝的温度也随压强而变，与加热丝连接的热电偶也将具有不同的热电势，从而建立起规管内压强与热电势之间的关系。经校准定标后，就可通过测量热电势来指示测量的压强值。热偶真空计的测量范围为  $20 \sim 10^{-1} \text{Pa}$ 。使用时必须按规定调节到确定的加热电流值。

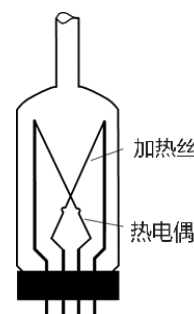


图 0-3 热偶真空规管

### 2) . 电离真空计（电离规）

电离规结构如图 0-4 所示，阴极灯丝发射的电子在栅极电场作用下得到加速和气体分子碰撞，并使它电离，正离子飞向带负电位的收集极，离子流的大小和气体压强成正比。

$$i_+ = i_e \cdot K \cdot P, \quad (0-2)$$

式中  $i_e$  为规管工作时的阴极发射电流， $K$  为规管常数，由规管几何结构和电极工作电位决定，在一定压强范围内，近似为常数。电离规管测压强的电路图如图 0-5 所示。相对于阴极，栅极的电位在  $100 \sim 300 \text{V}$  之间，收集极的电位在  $-10 \sim 50 \text{V}$  之间，(0-2) 式成立。当维持发射电流恒定时，离子流和压强成线性关系。故

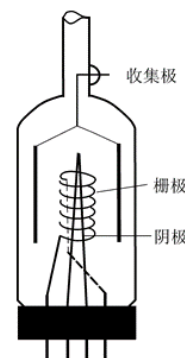


图 0-4 电离真空规管

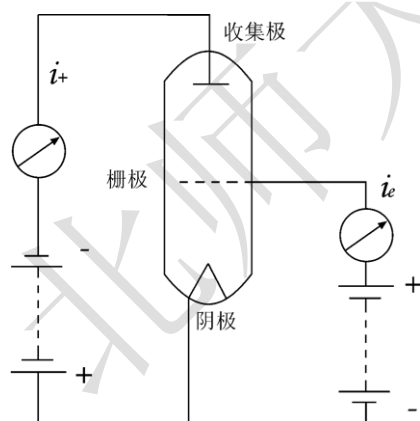


图 0-5 电离规管测压强的电路图

每次使用时均要调节

发射电流达到规定要求。一般电离真空计测量范围为  $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{Pa}$ ，只有系统真空度到达  $10^{-1} \text{Pa}$  以后才能启动电离规，否则将损坏电离真空规管。

电离真空计使用中，要对电极除气，方法为对栅极、阴极通电加热，红热的栅极、阴极烘烤收集极使它除气，每次除气要持续  $5 \sim 10$  分钟，注意，除气要在真空度达  $10^{-2} \text{Pa}$  以上才能进行。真空系统其它部分一般也用烘烤办法除气。为了使用方便，常把热偶真空计和电离真空计组合成复合真空计。

# 磁控溅射镀膜

## 一、引言

薄膜技术是现代材料科学各领域中发展最迅速的一个分支。薄膜技术是实现器件和系统微型化的最有效手段，是现代微电子技术领域中的关键技术之一；薄膜技术可以灵活地将各种材料组合在一起，合成新型的具有优异特性的复杂材料体系，避免单一材料的局限性，因此，薄膜技术在科学研究、工业生产以及日常生活中都有着广泛的应用。

薄膜材料的制备方法是薄膜技术中最重要的一环。薄膜沉积的过程实际上就是将一种材料（薄膜材料）转移到另一种材料（基片）的表面，并与基片表面牢固结合的过程。薄膜材料的制备通常需要经历源蒸发、迁移和凝聚三个环节。源的作用是提供成膜的材料，利用不同的物理和化学方法，可使原子脱离源表面发生迁移，迁移通常是在真空或惰性气体中进行的，也有在反应性气体（O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等）中进行的，凝聚是源材料原子与基片材料表面相互作用的复杂过程（包括原子的吸附、扩散、成核及核的长大等）。根据成膜方法的基本原理的不同，薄膜的制备方法可分为物理气相沉积和化学气相沉积。本实验采用的磁控溅射以及常用的蒸发镀膜（包括热蒸发、电子束、激光蒸镀等）同属于物理气相沉积的范畴。

本实验的目的是让学生了解溅射系统中真空的获得、测量方法及系统的构成，掌握磁控溅射的基本原理，了解磁控溅射镀膜的基本方法和流程。

## 二、实验原理

溅射镀膜的微观过程是：带电荷的离子在电场中加速、获得足够的能量，并撞向欲被溅射的靶材；当入射离子的能量合适时，靶材表面的原子被碰撞后获得足够的能量，从而脱离表面束缚，并以一定的动能沿着一定的方向射向衬底；原子在衬底上沉积、迁移形成薄膜。下面将具体介绍溅射镀膜的物理机制。

### 1. 气体的辉光放电及等离子体的形成

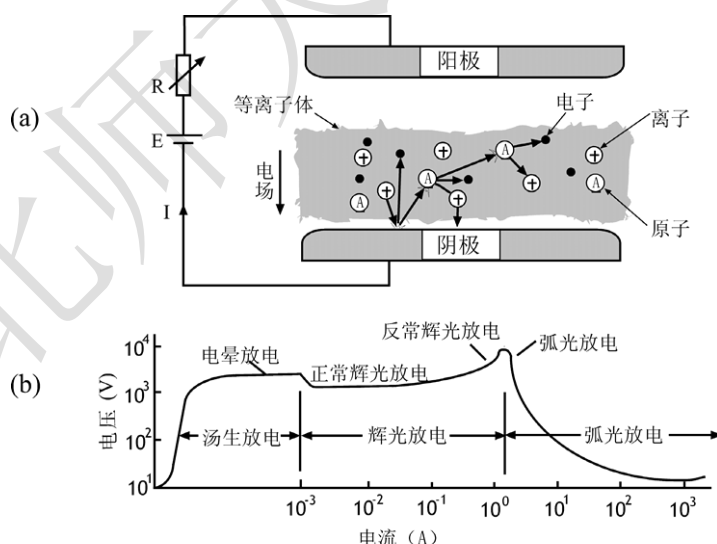


图1 直流气体放电模型(a)和气体放电的伏安特性(b)

气体的辉光放电以及等离子体的产生是溅射的基础。设有如图 1(a)所示的直流放电系统，电极之间有电动势为 E 的直流电源提供电压 V 和电流 I，并以电阻 R 作为限流电阻，其中：

$$V = E - IR \quad (1)$$

溅射镀膜时需要将系统抽到  $10^{-5}$ - $10^{-4}$ Pa 的高真空状态,再充入  $10^{-1}$ - $10$ Pa 左右的惰性气体(通常为氩气)。当逐渐提高两个电极之间的电压时,开始时 Ar 原子大多处于中性状态,只有极少量的原子受到高能宇宙射线的激发产生电离,并在电场作用下形成微弱的电流,如图 1(b)中曲线的开始部分所示。随着电压的升高,Ar 原子电离的速度加快并导致电流逐步升高,并逐渐达到饱和,饱和电流的大小取决于气体中已经电离的原子个数。

当电压继续升高时,电子和离子的能量继续提高,同时电子与原子之间、离子与阴极之间的碰撞增加,碰撞之后会产生大量新的电子和离子,导致离子和电子数目成雪崩似增长,此时,放电电流急速增加而电压几乎没什么变化,这就是所谓的汤生放电。在汤生放电的后期,电场强度较高的电极尖端部分开始出现一些跳跃的电晕光斑,即进入电晕放电阶段。

在经历了汤生放电后,气体会突然发生电击穿现象,即两极间的电流大幅增加而电压却显著下降。此时系统中大量的 Ar 原子被电离,由于带电粒子的能量足够高而产生明显的辉光,电流的持续增加使得辉光区域扩展到整个放电区域,辉光的亮度也提高,此阶段即所谓的正常辉光放电。此后,若想继续增加放电电流,就需要相应地提高电极两端的电压,这就是异常辉光放电,这是溅射过程常采用的气体放电方式(参见 1b 中曲线的中部)。

随着电流的继续增加,放电电压将再次突然大幅下降而电流却剧烈增加。此时放电现象开始进入电弧放电阶段,如图 1b 中曲线的尾部所示。

被放电击穿后的气体通常是由离子、电子、中性原子和原子团共同组成的所谓的等离子体。等离子体在宏观上呈电中性,但具有一定的导电能力。辉光放电形成的等离子体属于等离子体中能量和密度较低、放电电压较高的一种类型,其特点是质量较大的粒子的能量远远低于电子的能量,系统处于非热平衡状态,此时,电子是等离子体导电过程中主要的载流子,而且在粒子的相互碰撞、原子的电离过程中也起着极为重要的作用。

## 2. 物质的溅射

在等离子体中,存在着各种各样的碰撞过程。比如,电子与其他粒子之间的碰撞会导致电离、原子激发和分子的分解,这是维持气体放电的基础;另外,离子与原子之间也会发生碰撞。不过,离子与靶材表面的碰撞才是溅射形成的主要原因。当离子在电场中获得一定的能量并轰击靶材表面时,会发生诸如碰撞散射、表面原子散射、离子注入、表面活化、表面扩散等一系列物理过程,而每种物理现象发生的几率与入射离子的能量密切相关。

在溅射过程中,离子轰击物质表面、将能量和动量转移给表面原子,使之最终脱离表面束缚。溅射产额是被溅射出来的原子数与入射离子数之比,是衡量溅射效率和决定薄膜沉积速度的一个重要参数,它与离子的入射能量、入射角度、入射离子和被溅射物质的种类有关。

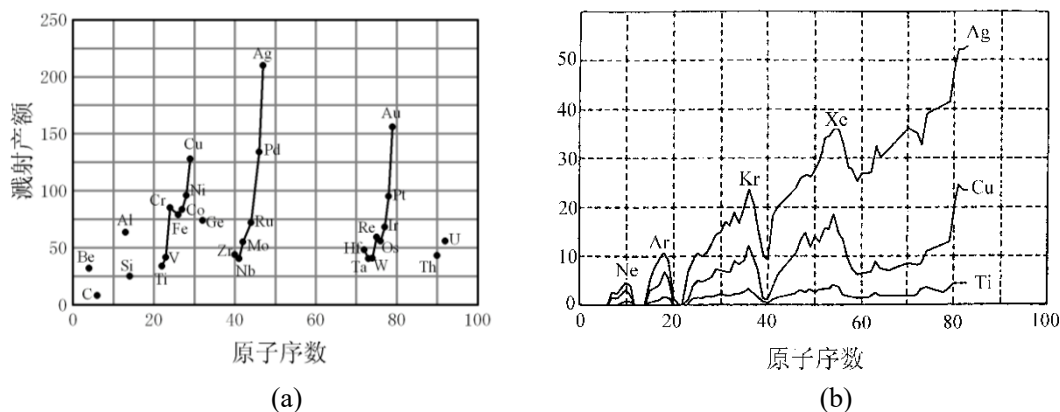


图2 溅射产额与入射离子和被溅射物质种类的关系。(a)Ar 离子在 400V 加速电压下对各种元素的溅射产额;(b)不同入射离子在 45kV 加速电压下对 Ti、Cu、Ag 的溅射产额。

一般来说,入射离子的能量要超过一定的阈值后才能将物质表面的原子溅射出来,但当入射离子能量过高时,溅射产额反而会下降并产生离子注入现象。溅射产额随着离子入射方向与靶面法线间的夹角 $\theta$ 的增加,先是呈  $1/\cos\theta$  规律增加,但当夹角 $\theta$ 接近  $80^\circ$  时,产额迅速下降,因此倾斜入射对提高溅射产额有利。

另外,溅射产额的大小还与采用的入射离子和被溅射的物质种类有关。如图 2(a)所示,当采用同一种入射离子(Ar)、在相同的入射能量(400V)之下,不同原子序数的原子其溅射产额不同。惰性气体的化学性质较稳定、溅射产额高,因此被普遍采用为入射离子,而且其离子越重,产额越高,如图 2(b)所示。不过考虑到溅射成本的大小,常采用 Ar 作为溅射时的工作物质。因此,在溅射时,溅射条件(如电压、气压)的选择要根据具体情况进行选择。

### 3. 薄膜的形成

被溅射出来的、具有一定的动能的表面原子撞击衬底表面时,失去能量被捕捉,通过在衬底表面的扩散、迁移、成核,最终形成薄膜。溅射沉积中的高能原子在形成薄膜时,通常具有较高的扩散能力。这些原子通过扩散、迁移而积聚在一起,形成新相的临界核——这是薄膜生长的开始。临界核的形成通常分为自发成核和非自发成核两种方式,前者是指成核过程完全是在相变自由能的推动下完成的,而后者除了相变自由能的影响外,还有其他因素的作用。

临界核形成后,一方面通过吸收原子逐渐长大,另一方面也可以通过核的迁移、合并而长大。实验发现含有 50-100 个原子的原子团仍然具有平移、转动的能力,当然,其移动的能力与衬底表面的温度、核的大小等因素相关。临界核的维数是二维还是三维,将最终决定薄膜的生长方式,通常薄膜的生长模式可分为三种:岛状生长、层状生长以及介于这两种方式之间的岛状加层状的中间生长模式,如图 3 所示。

(1) 岛状生长模式:这种生长模式通常发生在那些与衬底的浸润性较差的沉积材料的生长过程中。由于原子之间的作用能力远高于原子和衬底之间的作用,所以原子倾向于自己之间的结合,导致核沿着三维方向长大,形成岛;随着岛在衬底上的扩大,岛与岛之间逐步相连,最后形成连续的薄膜。以这种模式生长的膜,其表面比较粗糙,而且与衬底间的粘附力差,易脱落。

(2) 层状生长模式:当沉积材料与衬底间的浸润性很好时,沉积原子更倾向于与衬底原子结合,所以,薄膜从成核阶段开始就以二维的扩展方式进行生长。之后,只要沉积物质间的键合能力大于形成外表面的能力,则薄膜将一层一层的生长下去,形成一定厚度的、表面光滑的连续膜。

(3) 岛状加层状的中间生长模式:在这种模式中,在最开始的几个原子层以层状生长之后,生长模式改为岛状生长,导致生长模式转变的物理机制很复杂,比如原子结合能力的变化、晶格失配、外露晶面的改变等都可能造成生长模式的变化。

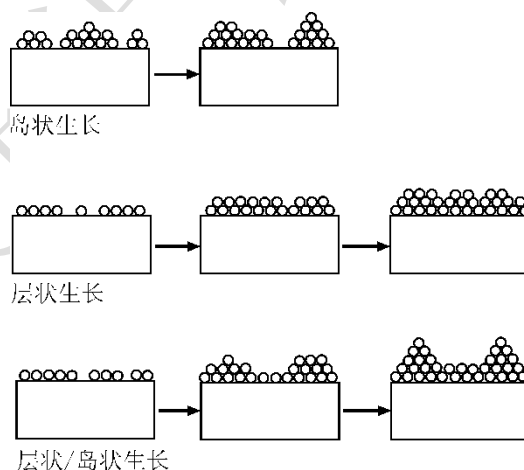


图 3 三种不同的薄膜生长模式。

### 4. 溅射镀膜方法



根据溅射镀膜时采用的工作条件（电源、气氛等）的不同，溅射镀膜方法大致可以分为以下几种：

### （1）直流溅射

直流溅射又被称为阴极溅射，它实际上是由一对阴极和阳极组成的二极辉光放电管。直流溅射时，工作气压的大小对溅射沉积速度以及薄膜质量都有较大的影响，通常气压太高或者太低都不利于提高溅射速率，其典型的工作气压一般位于  $0.1\text{-}10\text{Pa}$  之间。直流溅射具有设备简单、操作简便等优点，可以很方便地用于各种导电靶材（如金属靶）的沉积，但在溅射导电性能较差的靶材时（如陶瓷靶，单晶靶），正电荷很容易在靶材表面堆积，使放电过程无法持续。另外，由于直流溅射需要较高的起辉电压以及会造成局部的放电，对薄膜的质量会产生一定的影响。

### （2）射频交流溅射

由于直流溅射不能用于非导电靶材的沉积，使其使用范围受到极大的限制，而交流溅射方法的诞生正好弥补了它的缺陷。交流溅射是在靶材和阳极之间加上交流电压，正离子和电子可以交替撞击靶材的表面，避免了正电荷的蓄积，因而可以维持辉光放电，此种方法几乎可以用于溅射沉积所有的固体材料。自 1965 年问世以来，交流溅射很快在溅射镀膜领域中占据了绝对的优势。

在交流溅射过程中，当交流电源的频率较小时，离子可以及时到达靶材的表面，此时，气体的放电特性与直流时候的放电几乎没有差别，只不过每半个周期阴极和阳极的电位对调。不过，当交流电压的频率超过  $50\text{kHz}$  之后，气体的放电过程开始发生变化。离子由于质量较大，对高频电压的响应能力明显降低，此时只有电子能够在两极之间振荡运动并使气体分子电离。另外，由于高频电场可以通过阻抗耦合的方式进入沉积室，可以不再要求电极一定要导电，使得溅射过程摆脱了靶材导电性的限制。目前，国际上通用的溅射频率多为频率为  $13.56\text{MHz}$  的射频电磁波，所以高频交流溅射也称为射频溅射。

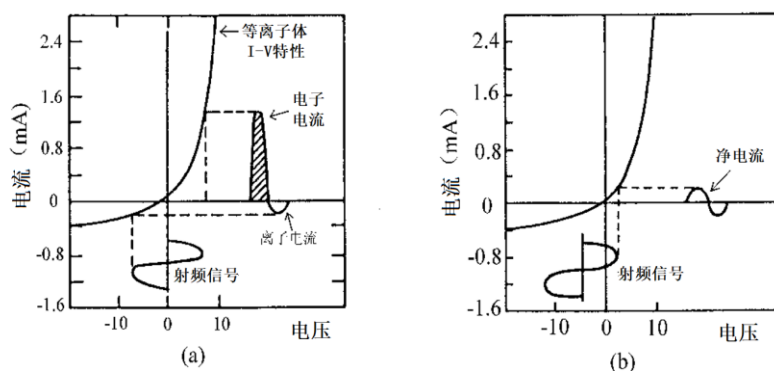


图 4 射频溅射时靶电极的自偏压效应。(a) 靶电极的伏安特性；(b) 自偏压效应。

射频方法可以产生溅射效应的另一个原因就是所谓的自偏压效应。在射频电场的作用下，在电场的正半周到达靶材电极表面的电子数要比在负半周到达的正离子数多得多，其伏安特性如图 4a 所示，即由电子和离子形成的电流大小是不同的。这样就会在靶材表面形成负电荷堆积，使得靶材表面相对等离子体呈现负电位。负电位的存在将对电子产生排斥而对离子产生吸引，最后使得到达靶材表面的正负电荷相等，如图 4b 所示。

### （3）磁控溅射

通常，溅射镀膜时薄膜沉积速度比较低，而且需要在较高的工作气压下进行，这使气体分子对薄膜产生污染的几率增加，磁控溅射技术可以在一定程度上提高薄膜的沉积速度，降低工作气压，但此技术在沉积具有磁性的物质时，其沉积速度会明显的下降。



具有一定速度的带电粒子在磁场中运动的时候，因受到洛伦兹力的作用而改变运动的方向，如果这时电子还受到电场的作用，通常电子的运动轨迹是绕磁场方向、螺旋前进的复杂曲线（个别特殊的情况成直线运动）。因此，在溅射时，磁场的存在延长了电子在靶材附近的等离子体中的运动轨迹，提高了电子与原子碰撞的几率，增加了带电粒子的浓度，所以在相同的电流和气压条件下，可以明显提高溅射的效率和薄膜沉积的速度。

在磁控溅射中，通常将永磁铁（也有采用电磁铁的，但比较少）放在靶的后面，使磁力线先穿过靶面后与电场方向垂直，最后再回到靶面。为了满足磁力线的这种要求，一般将磁铁的 N 极（或 S 极）放在中心，而在四周放上一圈极性与之相反的磁铁。

#### （4）反应溅射

在射频溅射中，不导电的化合物通过压块、烧结后，可以直接制成靶材使用。但在溅射时，有些化合物在电子的撞击下很容易发生分解，使得最终沉积的薄膜的化学组分与靶材本身的成分相差甚远，比如，在溅射氧化物时，沉积薄膜的含氧量不足。为了解决这一问题，通常需要调整溅射时的气体组成和分压，限制化合物的分解。另一方面，也可以采用纯金属作为靶材，在工作气体 Ar 气中混入适量的活性气体，比如 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S 等，使其在溅射时生成特定的化合物。在反应溅射中，活性气体的分压对沉积产物的结构、性能影响很大，有时可能得到的是化合物，有时也可能是固溶体或者是多相混合物。

### 5. 薄膜的测量与表征

薄膜制备与应用领域普遍关心的薄膜特性分析包括：薄膜的厚度测量、薄膜的形貌和结构的表征、薄膜成分的分析、薄膜附着力的测量等等。针对不同的薄膜特性，需要采用不同的研究手段。本实验主要学习金属膜厚度及电输运特性的测量方法。

薄膜的厚度测量技术大致可分为光学测量方法和机械测量方法两类。光学测量方法可用于透明或不透明薄膜的测量，多利用薄膜厚度引起的光程差变化及光的干涉现象作为测量的物理基础，包括等厚干涉、椭偏仪法等，测量精度较高，原理和计算较为复杂。常用的机械测量方法包括台阶仪法、称重法与石英晶体振荡法等。台阶仪法用直径很小的触针划过被测薄膜的表面，同时记录下触针在垂直方向的移动情况并画出薄膜表面轮廓。这种测量方法简单、直观，但易划伤薄膜表面并引起测量误差，同时对于表面粗糙的薄膜，其测量误差较大。称重法的精度依赖于薄膜的密度以及面积的测量精度。石英晶体振荡法基于石英晶体片的固有振动频率随其质量的变化而变化的物理量现象，是目前应用最广泛的薄膜厚度监测方法之一。

#### （1）石英晶体振荡法

对于厚度为  $t$  的石英晶体振动片来讲，其固有振动频率为：

$$f_0 = \frac{v}{2t} \quad (2)$$

其中  $v$  是沿厚度方向的弹性波的波速。当石英晶体片的表面沉积了一层其他物质时，其固有频率的变化为：

$$\Delta f = -\frac{\Delta m}{\rho_0 A t} f_0 = -\frac{2d\rho_f}{\rho_0 v} f_0^2 \quad (3)$$

其中 $\rho_0$ 、 $A$ 分别为石英片的密度和面积，而 $\Delta m$ 、 $d$ 、 $\rho_f$ 分别为沉积物的质量、厚度和密度。因此，由石英片固有频率的变化可以测量出沉积物的厚度，而测量的灵敏度将随石英片的厚度的减少或晶片的固有频率的提高而提高。比如，若选择 $f_0=6\text{MHz}$ ，频率的测量精度为 $1\text{Hz}$ 时，相当于可以测量出 $10^{-8}\text{g}$ 量级的质量变化，若设晶片的有效沉积面积为 $1\text{cm}^2$ ，被沉积的物质为金属铝（Al），这相当于厚度的探测灵敏度为 $0.05\text{nm}$ 左右。

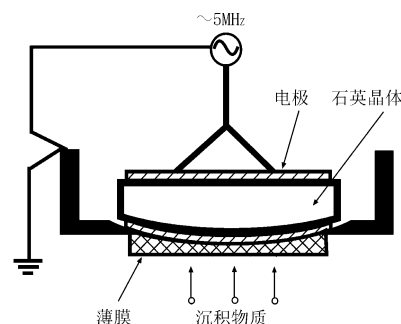


图5 石英晶体振荡器的结构示意图。

石英晶体振荡器的结构如图5所示。振荡器所用的石英晶体通常是沿线膨胀系数最小的方向切割成片，并在两端面镀上金属电极，由于石英晶体具有压电特性，因此，在电路匹配的情况下，石英片上将产生固有频率的电压振荡。将这样一只石英振荡器放在沉积室内的衬底附近，通过与另一振荡电路的频率的比较，可以很精确的测量出石英晶体振荡器固有频率的微小变化。在薄膜沉积的过程中，沉积物质不断地沉积到晶片的一个端面上，监测振荡频率随沉积过程的变化，就可以知道相应物质的沉积质量或薄膜的沉积厚度。

### (2) 台阶仪法

台阶仪属于接触式表面形貌测量仪器。被测的薄膜样品须留有台阶，即薄膜边缘与未镀膜的基片部分形成的台阶。台阶仪的测量原理是：当触针沿被测表面轻轻滑过时，由于样品表面有微小的峰谷使触针在滑行的同时沿峰谷作上下运动。触针的运动情况就反映了表面轮廓的情况。传感器输出的电信号经测量电桥后，输出与触针偏离平衡位置的位移成正比的调幅信号，经放大与相敏整流后，可将位移信号从调幅信号中解调出来，得到放大的与触针位移成正比的缓慢变化信号，再经过噪声滤波器进一步滤去调制频率、外界干扰信号等因素对粗糙度测量的影响。原理示意图见图6。

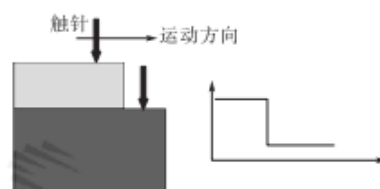


图6 台阶仪工作原理示意图

台阶仪法简单而直观，但由于探针头与测件相接触造成测头变形和磨损，仪器长时间使用后测量精度下降；如果探针头头部曲率半径大于被测表面上微观凹坑的曲率半径，将造成该处测量数据的偏差；同时探针头的硬度一般都很高，因此不适用于精密零件及软质材料表面的测量。

### (3) 四探针法

薄层电阻是指薄膜材料单位面积上的电阻，是用来标称厚度均匀的薄膜电阻的量度，测量方法很多，其中四探针法是一种广泛采用的标准方法，设备简单，操作方便，精确度高。四探针法的核心基于电流在材料中的扩散特性，又可分为直线四探针、方形四探针和范德堡法。

常规直线四探针法四根探针共线布局，间距相等，使探针与样品形成欧姆接触。用恒流源将电流( $I$ )通过探针1注入并通过探针4收集，同时用高输入阻抗的高精度电压表测量探针2和3之间的电压( $V_{23}$ )。当样品为均匀、各向同性、无限大薄层材料时，探测位置的电阻率 $\rho$  ( $\Omega\text{cm}$ )为

$$\rho = C \frac{V_{23}}{I}, \quad (4)$$

其中 $C$ 为修正系数，包含取决于探针的排列方法和针距的探针系数和与样品厚度、直

径等参数有关的几何修正因子。常规直线四探针法对探针接触点位置要求严格，探针间距必须相等，样品尺寸相对探针间距须为无限大。

范德堡法在样品侧面制四个电极（逆时针编号为 1、2、3、4），一对相邻的电极用来通入电流  $I$ ，在另一对电极之间测量电位差  $V$ 。测量需要改变电流通入点（1、2 或 1、4）进行两次测量，得到  $R_{12,34} = \frac{|V_{34}|}{I_{12}}$  和  $R_{14,23} = \frac{|V_{23}|}{I_{14}}$ ，电阻率可由下式计算得出

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{12,34} + R_{14,23}}{2} f, \quad (5)$$

式中  $d$  是薄片的厚度， $f$  是比值  $R_{12,34}/R_{14,23}$  的函数。范德堡法可应用于厚度均匀的任意形状的片状样品。

### 三、实验仪器

本实验采用的溅射系统结构简图如图 7 所示，图中从左至右分别为用于制冷保证系统温度的循环水冷机、放置所有控制电源的电控机柜和溅射仪主体。从功能上，溅射系统主要由溅射真空室、真空系统、溅射靶材系统、气体控制系统、基片系统及辅助系统组成。

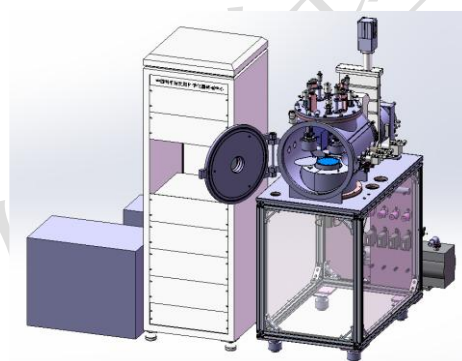


图 7 溅射系统结构简图

#### 1、溅射真空室

溅射真空室是镀膜过程的主要场所，真空室内设有磁场发生装置、溅射靶台、基片台（可旋转、可加热控温）、膜厚监测仪等主要设备和部件，以及气体入口、真空泵接口等，提供镀膜所需的高真空环境，避免不必要的气体分子干扰薄膜沉积过程。本实验溅射真空室采用前开门设计，并配有观察窗。

#### 2、真空系统及气体控制系统

为了减少污染、保证沉积薄膜的质量，溅射镀膜系统通常要达到  $10^{-5}$ - $10^{-4}$ Pa 的真空度。为达到此真空度，本系统使用了机械泵 R 和涡轮分子泵 T 的组合。真空测量采用了复合真空计，包含热偶规和电离规两种方式。真空系统的工作原理详见真空预备知识部分。

气体及控制系统包括高压气瓶（溅射气体 Ar、反应气体  $O_2$ ）、连接气瓶与溅射真空室的气路管道以及用于精确控制气体流量的质量流量控制计。反应溅射时可通过设定流量计流量大小来调节气体比例（如  $Ar:O_2=3:1$ ）及真空度，并配合手动调节“插板阀”G，最终达到需要的工作真空。

真空及气路系统示意图见图 8。通过旁抽阀 V1 进行旁路抽气，将腔体从大气压抽至低真空（ $\sim 10^{-1}$ Pa）；用与机械泵 R 串联的分子泵 T 通过一个超高真空插板阀 G 主抽；通过两路 MFC

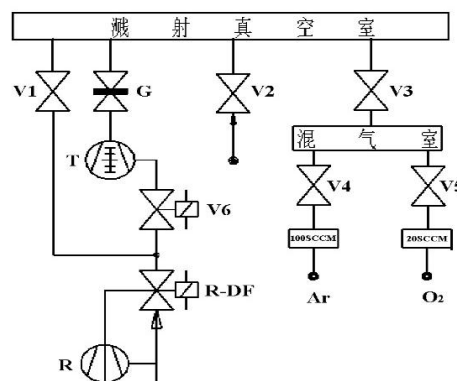


图 8 真空及气路系统图。

质量流量控制计及进气阀 V3 充入工作气体；通过放气阀 V2 充入干燥氮气放气，要求不高时，V2 直接与大气相通。

### 3、磁控溅射靶材系统及基片系统

如图 9a)，本系统有三个靶材支架（靶台），靶台位于溅射真空室下部，工作时向上溅射。每个靶都配备可独立操控的气动控制挡板组件 1 套，靶内水冷。各靶布局编号详见实验室仪器台表面，各靶配套电源系统在电控机柜中。

基片台位于溅射系统顶部，基片台可正、反向自转，速度 5~20 转/分连续可调。基片台上部有加热系统，可通过控温系统 PID 自动控温，控温系统表头有温度设置及实时显示。基片台下有气动控制样品挡板组件 1 套，可开启或隔断沉积过程

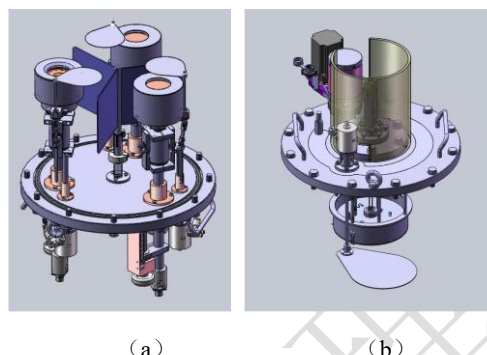


图 9 磁控溅射靶材 (a) 与基片系统 (b)

### 4、辅助系统

辅助系统通常包含膜厚检测系统及安全系统，本实验采用石英晶体振荡器实时监测膜层厚度。

## 四、实验内容

### 1. 直流溅射制备金属膜

- (1) 安装基片。将清洗干净的基片及其托盘放入真空室。
- (2) 依操作规程抽真空。
- (3) 待真空度达到所需值，关闭高真空计（电离规），向溅射腔中充入工作气体氩气。将氩气气路上的流量显示仪调至“阀控”档，通过气体质量流量计设定氩气的流量。
- (4) 待气压稳定之后，打开直流溅射恒流源，调节电流/电压至辉光产生。及时记录温度、气压、溅射功率、生长时间、膜厚监测仪膜厚等参数。
- (5) 待镀膜完毕后，以操作规程关机。

### 2. 样品测试

用四探针测试仪测量金属片和溅射的金属膜的电阻率。分析造成薄膜和体材样品的电学性能（电阻率）差异的原因。

用台阶仪测量 Zn 膜的厚度  $d$ ，并与原位膜厚仪测得的数据  $t$  进行比对，分别计算其  $d:t$  比率，分析造成其差异的原因。

### 3. 射频溅射制备氧化物膜（选作）

基本过程同直流溅射。真空度达到要求后，根据需要设定基片温度，向溅射腔中充入工作气体（氩气和氧气），并控制相应的流量。待气压稳定后，打开射频溅射源，调节电流/电压至辉光产生，根据薄膜生长速率的需要，调节电压大小。记录温度、气压、溅射功率、生长时间、膜厚监测仪膜厚等参数。溅射完毕，依操作规程关机。

---

## 五、思考题

1. 在用磁控溅射制备薄膜材料的时候，哪些因素会影响膜的沉积速度？为什么？
2. 通常薄膜材料的物理性能与膜的致密度、表面光滑度等性能有关，在溅射镀膜的过程中，怎样才能提高薄膜材料的这些性能？
3. 想一想，对薄膜的生长速度进行实时监测时，还可以采用哪些可行的方法？
4. 在用磁控溅射制备薄膜时，用哪些方法可以减少薄膜厚度分布的不均匀程度？
5. 本实验包含实验准备、真空制备、磁控溅射镀膜三个大环节，根据预习相关材料，写出这些环节的流程以及注意事项。

## 参考文献

- [1] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用. 北京：冶金工业出版社，1998
- [2] R.F.Bunshah. Handbook of Deposition Technologies For Films And Coatings. New York: Noyes Publications(U.S.A), 1994
- [3] 钱苗根，姚寿山，张少宗编著. 现代表面技术. 北京：机械工业出版社，2000