

铝薄膜的热蒸发制备及表征

张天翼、易千棵

2024 年 12 月 23 日

摘要

真空镀膜技术是一种应用广泛的表面成膜技术，其中蒸发镀膜具有纯度高、速率快、易控制等优点，已受到广泛应用。本次实验除学习实践真空蒸镀操作之外，还采用了 EDS、AFM、RHEED 等技术对样品进行表征，主要目的为探究蒸镀条件对样品的结晶情况，以及纯度、电输运性质、表面形貌等性能的影响。

目录

1 实验目的	3
2 实验仪器	3
3 实验原理	3
3.1 真空蒸镀	3
3.1.1 实验设备	3
3.1.2 膜厚测定	3
3.1.3 真空蒸镀杂质含量	4
3.2 EDS 能谱	5
3.3 四探针法测电阻率	5
3.4 电子衍射	6
3.4.1 晶体的电子衍射	6
3.4.2 电子衍射花样与晶体结构	6
4 实验内容	7
4.1 样品制备	7
4.1.1 制备操作	7
4.1.2 样品参数	7
4.2 样品表征	7
4.2.1 含氧量	7
4.2.2 电导率	8
4.2.3 表面形貌	8
4.2.4 电子衍射	8
5 数据处理与分析	8
5.1 含氧量	8
5.2 电导率	9
5.3 表面形貌	10
5.3.1 不同厚度	11
5.3.2 其他制备参数的影响	11
5.4 电子衍射	11
6 实验结论	12
6.1 样品制备	12
6.2 含氧量	12
6.3 表面形貌	12
6.4 电导率	12
7 误差分析	13

1 实验目的

1. 用真空蒸镀法制备金属铝薄膜.
2. 探究不同制备条件对薄膜样品的纯度影响.
3. 表征不同参数样品的各种性能差异.

2 实验仪器

真空蒸发镀膜机、石英晶振膜厚仪、扫描电子显微镜、X 射线能谱仪、四探针电阻率测量仪、反射式高能电子衍射仪、原子力显微镜等

3 实验原理

3.1 真空蒸镀

真空镀膜技术是一种发展迅速, 应用广泛的表面成膜技术, 它不仅可以用来制备各种特殊力学性能 (如超硬、高耐蚀、耐热和抗氧化等) 的薄膜涂层, 而且还可用来制备各种功能薄膜材料和装饰薄膜涂层等. 真空蒸发镀膜 (简称蒸镀) 是真空镀膜技术中的一种, 是把待镀膜的基体或工件置于高真空室内, 通过加热使蒸发材料汽化 (或升华), 以原子、分子或原子团离开熔体表面, 凝聚在具有一定温度的基片或工件表面, 并冷凝成薄膜的过程. 电阻加热式蒸镀是真空镀中最早应用于工业生产的一种方法, 工艺成熟, 设备较完善, 低熔点金属蒸发效率高, 可用于制备介质膜、电阻、电容等, 在光学、微电子学、磁学、装饰、防腐蚀等多方面得到广泛的应用. [1] 相比与其他真空镀膜技术, 热蒸发镀膜具有样品纯度高、装置结构简单、厚度控制精确等优点.

3.1.1 实验设备

本实验采用电阻蒸发镀膜设备进行抽真空并镀膜 (如图 1). 真空度的测量采用数显复合真空计. 真空镀膜机由三部分组成: 抽真空系统、电气系统和镀膜室. 抽真空主要采用旋片机械泵和涡轮分子泵进行. 镀膜室由石英钟罩、蒸发器、挡板等组成. 钟罩和底板组成密封的真空室, 在室内能进行各种操作. 蒸发器由加热电极和蒸发源两部分组成. 蒸发源上面的挡板可通过钟罩外的控制装置转动, 它能挡住一些奔向镀件的杂质蒸气分子, 以提高镀件的清洁度.

3.1.2 膜厚测定

本实验使用石英晶体振荡法测定膜厚, 主要利用了石英晶体的两个效应: 压电效应和质量负荷效应, 通过测定其固有谐振频率变化来监控沉积薄膜的厚度. [2] 晶体厚度与固有频率的关系为:

$$f_Q = \frac{N}{d} \quad (1)$$

其中 N 为频率常数, 其值为 $1670\text{kHz} \cdot \text{mm}$. 对上式微分得:

$$\Delta f_Q = -\frac{N\Delta d}{d^2} \quad (2)$$

代入石英晶体密度、镀膜密度与镀膜厚度得:

$$\Delta f_Q = \left(-\frac{f_Q^2 \rho_f}{N \rho_Q}\right) \Delta d_f \quad (3)$$

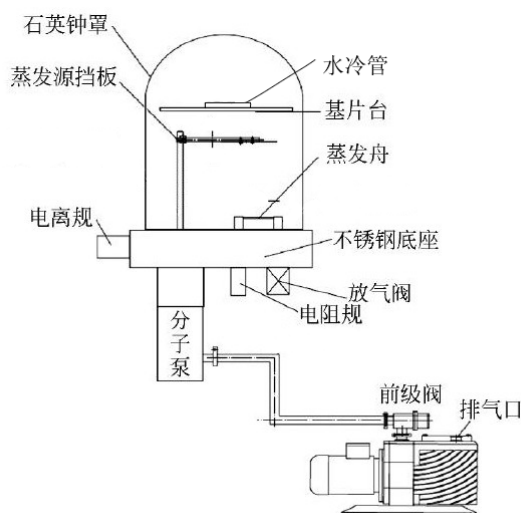


图 1: 实验设备简图

于是可以近似认为石英晶体频率的变化 Δf_Q 与沉积薄膜的厚度 Δd_f 为线性关系. 所以本实验所使用的石英晶体振荡膜厚仪可以直接读取镀膜厚度 (如图 2).



图 2: 膜厚仪界面

3.1.3 真空蒸镀杂质含量

真空蒸镀得到的杂质可能有三种来源: 1. 镀膜原材料中含有的杂质. 2. 真空室中各种结构所带的污染源. 3. 原始杂质气体在镀膜时仍残留在体系中.

这里主要讨论第三种情况带来的杂质. 查阅文献得知, 气体杂质含量有以下公式:

$$C_i = \frac{5.82 \times 10^{-12} P M_a}{(M_g T)^{\frac{1}{2}} \rho d} \quad (4)$$

其中 M_a 和 M_g 分别指蒸发源和气体分子的质量, P 为残余杂质气体分压, ρ 为膜密度, \dot{d} 为镀膜速率, T 为镀膜室温度.

但在实际实验过程中, 由于开启蒸发源至真正开始镀膜之间还要经过漫长的升电流过程, 其间分子泵会源源不断地向外抽取气体, 而蒸发源又会蒸出气体分子. 所以真正开始镀膜时的杂质分压在我们的实验中无法准确测得, 但可以一定程度上由开启蒸发源时的残留气压表示.

3.2 EDS 能谱

本实验使用 X 射线能谱 (EDS) 测量样品中的杂质含量, 其原理是利用电子枪发射高能电子束轰击样品. 样品原子中的电子吸收该能量后脱离原子, 跃迁到高于费米能的轨道上. 而产生的空位会被剩余的高轨道电子填充, 这个过程中会产生 X 射线, 其波长只与原子各个能级的能量差有关, 所以为原子的特征 X 射线, 可以据此识别样品中的元素种类, 其强度也可以反映样品中不同元素的相对含量. EDS 作为元素分析方法之一, 常用于材料微区成分元素种类与含量分析, 一般与扫描电子显微镜和透射电子显微镜配合使用.

3.3 四探针法测电阻率

四探针法主要用于半导体材料或金属材料等低电阻率的测量, 所用仪器示意图及接线图如图 3 所示. 外侧 1 和 4 两根为通电流探针, 内侧 2 和 3 两为测电压探针.

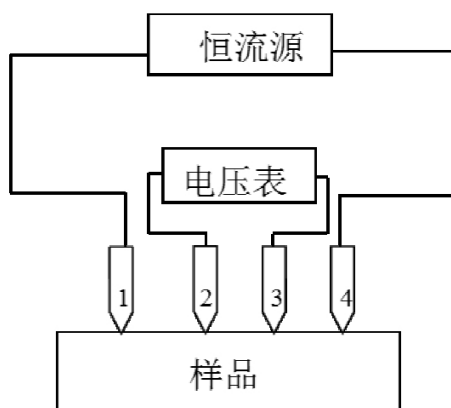


图 3: 四探针法测电阻

若一块电阻率为 ρ 的均匀样品, 其几何尺寸相对探针间距来说可以看作无限大. 当探针引入的电流为 I , 则电流密度为

$$j = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (5)$$

根据电流密度与电导率的关系可得

$$E = \frac{j}{\sigma} = \frac{I\rho}{2\pi r^2} \quad (6)$$

样品内各点的电势应为四个探针在该点处电势的矢量和. 通过数学推导, 四探针法测量电阻率的公式可表示为:

$$\rho = 2\pi \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{24}} - \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{34}} \right) \frac{V_{23}}{I} = C \frac{V_{23}}{I} \quad (7)$$

当探针间距为 S 时, 被测样品的电阻率为:

$$\rho = 2\pi S \frac{V_{23}}{I} \quad (8)$$

此即常见的直流等间距四探针法测电阻率的公式.

但由于薄膜样品不符合半无穷大边界条件, 上式的准确率对薄膜样品将大幅降低, 在查阅文献后, 我们得到了另一种计算电阻率的公式 [3]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V_{23}}{I} d \quad (9)$$

此公式由极薄模型推导而来其中 d 为薄膜厚度, 在极薄样品条件下 ($d \ll S$), 样品的电阻率测量结果与其厚度成正比.

3.4 电子衍射

3.4.1 晶体的电子衍射

晶格的电子衍射几何以及电子衍射与晶体结构的关系由布拉格定律描述, 即衍射波相干条件为出射波矢时与入射波矢量之差等于晶体倒易矢量的整数倍.

在衍射过程中, 倒易矢量在晶体中原子规则排成一层一层的平面, 称之为晶面, 晶格倒易矢量的方向为晶面的法线方向, 大小为晶面间距的倒数倍, 称为晶面指数 (又称密勒指数), 它们是晶面与晶格平移基矢量的晶格坐标轴截距的约化整数, 晶面指数表示晶面的取向, 用来对晶面进行分类, 标定衍射花样. 晶格对电子波散射有弹性的, 弹性散射波在空间相遇发生干涉形成衍射花样.

3.4.2 电子衍射花样与晶体结构

三个晶面指数 h, k, l 只能取整数, 只能取某些离散值, 按照布拉格定律, 只能在某些方向接收到衍射线. 做单晶衍射时, 在衍射屏或感光胶片上只能看到点状或线状分布的衍射花样 (如图 4). 做多晶衍射时, 由于各个晶粒均匀地随机取向, 各晶粒中具有相同晶面指数的晶面的倒易矢在倒易空间各处均匀分布形成倒易球面, 倒易球面与反射球面相交为圆环, 衍射线为反射球的球心到圆环的射线, 射线到衍射屏或感光胶片上的投影呈环状衍射花样.

表面	RHEED图像	表面特征
		表面脏, 或多晶
		单晶, 表面平整
		单晶, 表面有起伏
		单晶, 表面有突出

图 4: RHEED 电子衍射图样

4 实验内容

4.1 样品制备

4.1.1 制备操作

1. 在关机状态下，依次开启水冷、主机电源，打开放气阀直至腔内气压恢复至大气压。
2. 取下石英钟罩，取出基片台，用高温胶带将基片（本实验为砷化镓）粘贴于基片台上，装回基片台并用螺丝固定。
3. 将坩埚固定在加热电极上，并在其中加入 3-5 颗纯铝块。
4. 盖回石英钟罩，确认四周密封良好。
5. 开启机械泵与前级阀，等待真空度至 10^0 数量级，开启分子泵。
6. 等待腔内气压降至 10^{-5} 10^{-4} 数量级（需要等待约 1.5 小时），打开蒸发源。
7. 缓慢增大加热电流，同时确保腔内气压保持在较低水平，直至膜厚仪显示镀膜速率达到目标速率。
8. 打开镀膜挡板，同时归零膜厚仪示数，开始镀膜。
9. 镀膜结束后，关闭膜厚仪、挡板，关闭加热电流，等待 25 分钟后，关闭分子泵。
10. 待分子泵转速降为零后，关闭机械泵和前级阀，打开放气阀，重复 2 操作取下样品。
11. 装回机器各配件，重新抽气至低真空后关机。

4.1.2 样品参数

由于仪器限制，制备过程中可调参数有限。本次实验制备的具体样品参数信息如下：其余参数

样品编号	样品厚度 (nm)	背底真空 (mPa)	镀膜速率 (nm/s)
1	50	0.2	0.05
2	50	0.2	0.09
3	50	0.2	0.12
4	50	0.1	0.05
5	50	1	0.05
6	100	0.2	0.12
7	150	0.2	0.12
8	30	0.2	0.12
9	10	0.2	0.12

表 1: 样品参数

4.2 样品表征

4.2.1 含氧量

为了测定样品的氧含量，首先将样品放入 SEM 中进行观察，在光学窗口中可以确定样品位置。对焦完毕、调整亮度后，选择相对较为干净的区域，切换到电子窗口。由于薄膜样品表面相对较为

平整且干净，所以在电镜窗口中较难对焦（如果需要对焦可以将观察区域移动至划痕或边缘区域），由于 EDS 检测不依赖于需要对焦平面，故可以直接切换到 EDS 模式进行检测。

通过软件开始 EDS 扫描，发现能谱中识别到 Br、Zn 等几乎不可能存在的峰，同时忽略含量较少的 O 元素峰，可认为是软件识别不准确，需要手动选定 Al、As、Ga、O 等元素为检测目标。

样品表面测试完成后，为保证结果的准确性，排除基底及环境带来的影响，可将探头对准基片边缘未镀膜位置再次检测，记录结果。

4.2.2 电导率

本实验使用实验室的四探针电阻仪测量电导率，将样品固定后接触探针，缓慢调节电压并同时记录相应电流。然后更换样品表面位置多次实验，记录结果。根据式 9 可以计算样品的电阻率和电导率。对电导率的测试主要围绕不同厚度的样品以及不同镀膜速率的样品展开。

4.2.3 表面形貌

为了探究导致电导率变化的原因，以及检测样品的表面形貌，我们使用原子力显微镜（AFM）对样品表面进行了扫描。

我们主要对不同厚度、不同镀膜速率的样品进行了扫描以观察其形貌差异，原子力显微镜的操作步骤在此不详细展开。

4.2.4 电子衍射

本次实验的电子衍射表征通过实验室的 RHEED（反射式高能电子衍射装置）进行。

将样品放入过渡舱后，等待过渡舱真空度降至 10^{-7} mbar 后将样品通过磁力操纵杆依次送入预处理舱、实验舱。固定样品后将其旋转至合适角度，使电子束以小角度（约 5° ）掠射至样品表面，以保证只获取样品表面信息。打开电子枪后进行微调直至在屏幕上获取到电子衍射花样。

5 数据处理与分析

5.1 含氧量

首先，对砷化镓基底的 EDS 分析表明基底几乎不含氧（图 5），以确保后续实验氧元素均来自于样品薄膜本身。

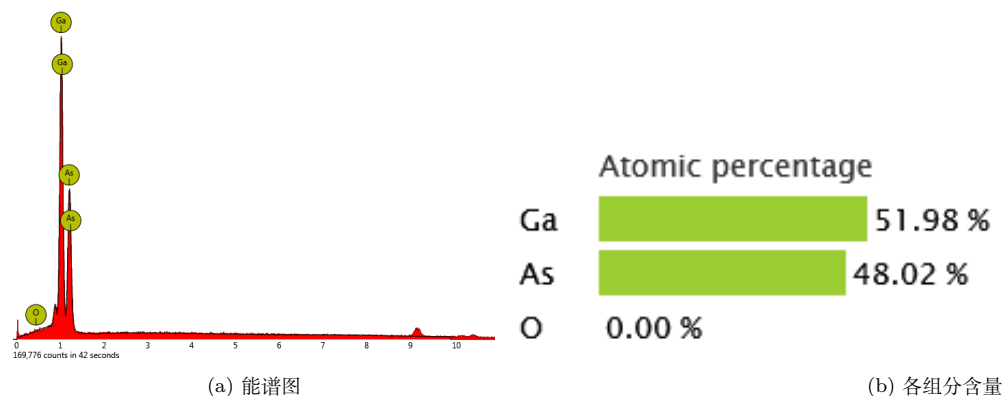


图 5: 砷化镓基底 EDS 结果

对不同样品的 EDS 分析表明铝膜样品会随时间氧化 (图 7), 但由于实验条件不允许同时制作多个样品或长期储存样品, 实验未能精确测定铝膜含氧量与各生长条件的关系. 然而本次实验通过 EDS 发现放置时间越久的样品含氧量越高, 证明了铝膜在空气中会持续氧化.

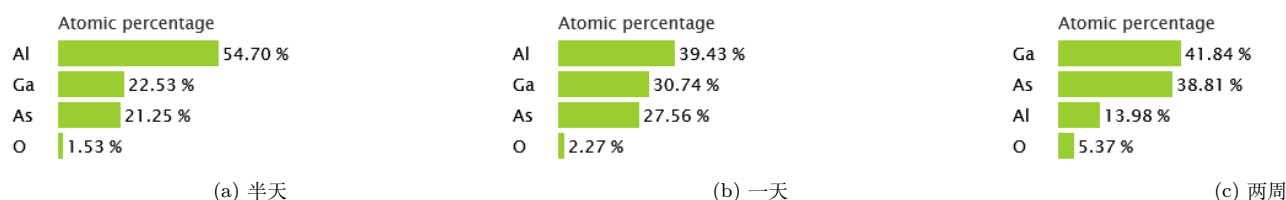


图 6: 不同存放时间样品的部分 EDS 结果

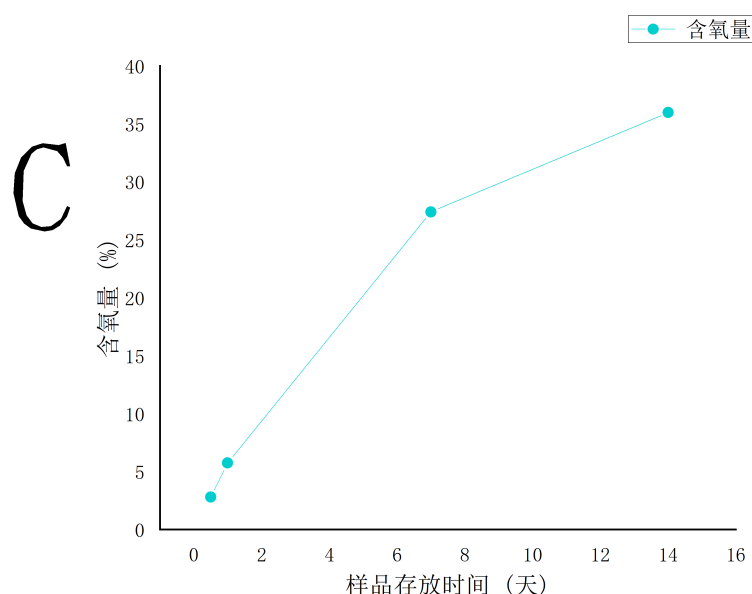


图 7: 含氧量随存放时间变化曲线

查阅文献得知, 铝在空气中氧化形成氧化铝保护层, 其厚度约为 10nm-100nm, 但本次实验中厚度高于 100nm 的样品仍未有停止氧化的迹象. 主要原因可能是由于蒸镀形成的铝膜并非完美的单晶, 其晶粒间空隙较大, 难以形成致密氧化膜阻止氧化.

5.2 电导率

实验对不同厚度的样品进行的四探针法测电导率得到的电导率如图 8 所示. 通过图 8, 我们发现在 10nm-100nm 区域, 电导率随着薄膜厚度的增加急剧增加; 当薄膜厚度超过 100nm 后, 电导率增速放缓.

为了对此实验现象进行解释, 我们估计在极薄样品中, 电子和样品表面会发生频繁的碰撞, 而随着厚度逐渐增加, 样品表面与电子的碰撞概率将会急剧降低, 所以导致电导率快速上升. 同时, 我们也期待电导率与样品的表面形貌有显著关系, 所以我们将对样品进行 AFM 扫描以作出进一步分析 (见后文).

同时实验也对不同镀膜速率的样品进行了电导率测试, 初步可以得出镀膜速率对样品的电导率

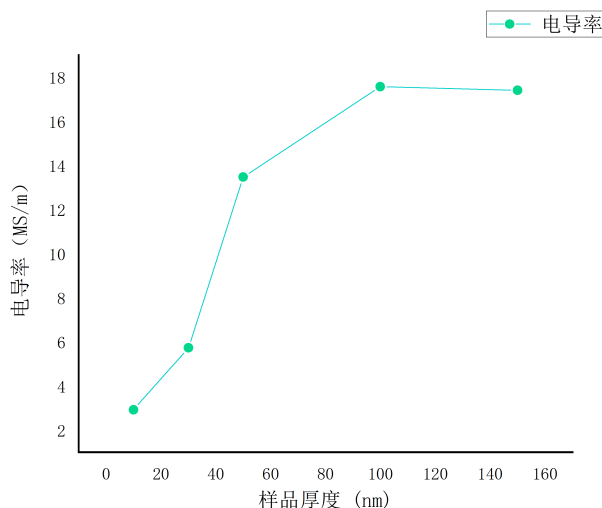


图 8: 不同厚度样品的电导率

几乎没有影响,但由于样品本身数量有限,仍需进一步对更多不同镀膜速率的样品进行电导率测量才能期待得到准确结果.

此外我们发现,本次实验得到的铝膜电导率数据与金属铝块标准数据(35MS/m)有一个数量级以内的差异,但查阅相关铝膜电输运文献得知铝膜电导率确实小于铝块的标准电导率,故可以确认实验数据的相对准确.对此我们分析可能是实验样品面积太小,并不满足远大于探针间距的条件,所以在计算样品电导率时应当增加一个修正因子,查阅相关数据表得知此修正因子正好在个位数量级,与预期较为符合.

5.3 表面形貌

原子力显微镜扫描结果(图 9)表明,铝膜样品表面呈现岛状结构铝原子在膜上以原子团形式分布,原子团分布较为均匀.估测样品结晶情况为多晶.

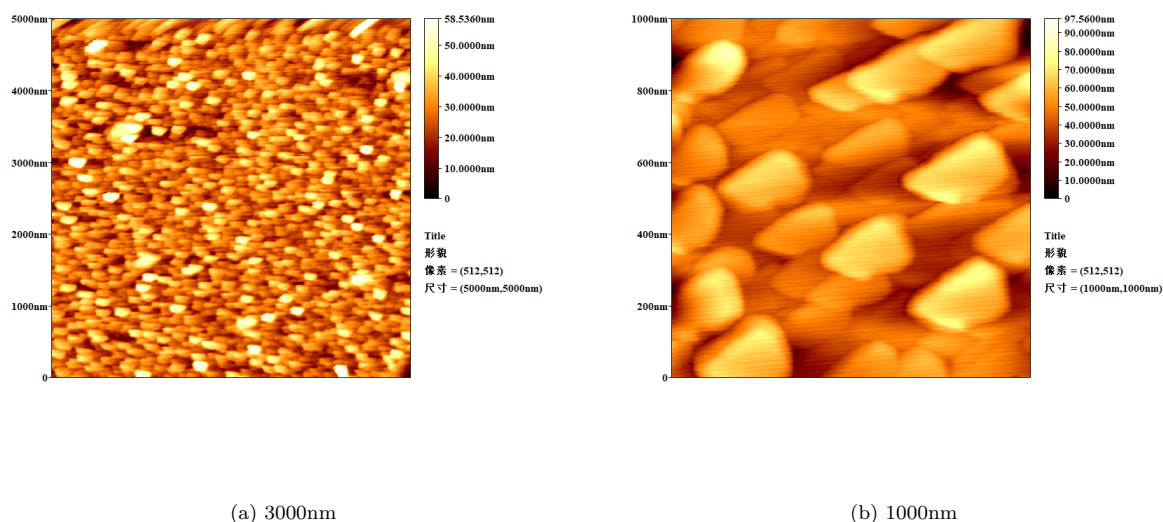


图 9: 铝膜表面的岛状结构 (AFM 扫描结果)

由此生成铝膜表面的三维图像如图 10, 可以看到表面较为粗糙, 原子成团聚集:

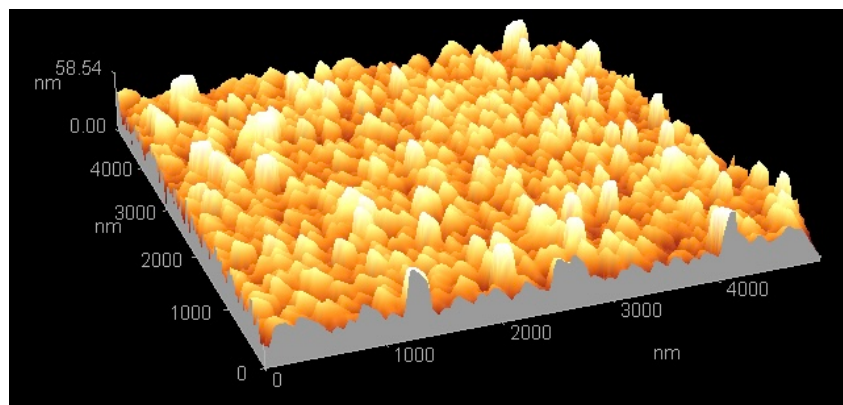
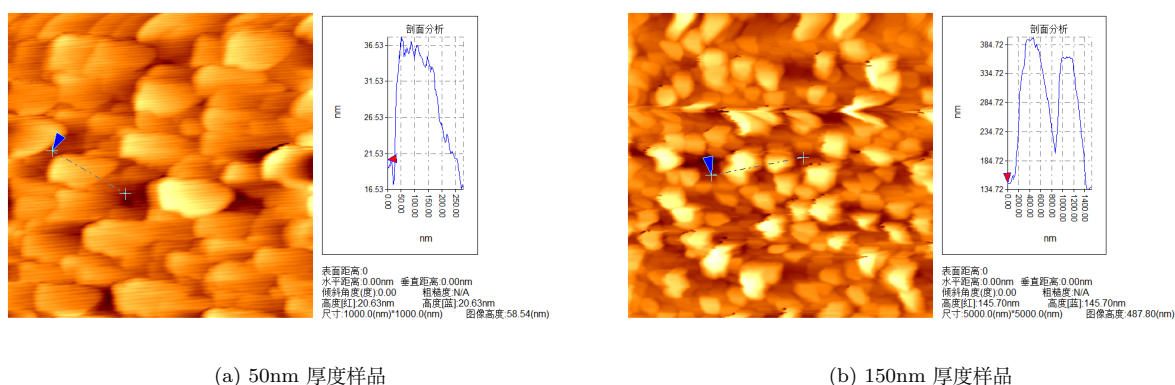


图 10: 铝膜表面的三维图像

其他参数不同的的样品的 AFM 扫描结果如下:

5.3.1 不同厚度



(a) 50nm 厚度样品

(b) 150nm 厚度样品

图 11: 不同厚度样品的晶粒尺寸

图 11表明不同厚度样品表面的晶粒大小有巨大差异, 越厚的样品表面晶粒尺寸越大.

这也可以说明为何之前实验中越厚的样品电导率越高, 在这个维度下电阻主要由晶粒间的电子散射造成 [4], 越厚的样品其晶粒越大, 晶间散射越弱, 故电导率更高.

5.3.2 其他制备参数的影响

实验经过对不同镀膜速率以及不同镀膜气压样品的 AFM 扫描表明铝膜表面晶粒尺寸与镀膜速率、镀膜气压没有显著关系.

5.4 电子衍射

图 12是对两个不同样品的电子衍射花样, 和图 4可以得知样品为多晶结构, 与之前得到的 AFM 图像吻合.

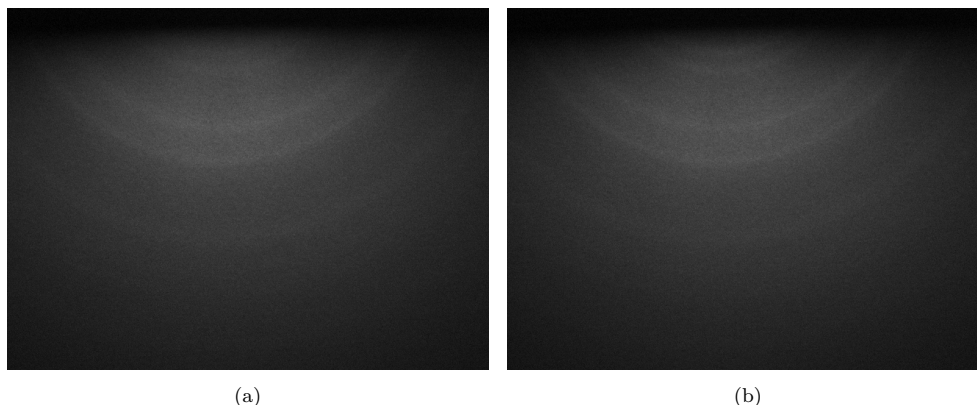


图 12: 两个不同样品的 RHEED 衍射花样

6 实验结论

6.1 样品制备

本次实验成功通过热蒸发法在砷化镓基底上生长了铝薄膜，厚度在 20nm-200nm 之间。

6.2 含氧量

本次实验由于实验条件限制，未能准确测定铝膜制备条件（真空、镀膜速率等）对铝膜纯度（含氧量）的影响。

但通过对不同存放时间的样品的 EDS 分析可以得知，铝膜在空气中会存在持续的氧化，且表面氧化铝的深度超过通常的 100nm，其原因可能是：

1. 蒸镀的铝膜晶粒间隙大，难以形成致密氧化膜
2. 铝膜由于原子成团聚集，表面高低起伏较大，与氧气接触更充分，故氧化过程较铝块更强。

6.3 表面形貌

本次实验通过 RHEED 图样证明了蒸镀得到的铝膜表面为多晶而非单晶，而 AFM 得到的图像则表明其晶粒尺寸随着厚度的增大而显著增加，同时表面也更为粗糙；而晶粒尺寸与镀膜速率则没有显著关系。

6.4 电导率

本次实验发现铝膜的电导率与厚度有显著关系，样品厚度在 100nm 以下时，电导率随厚度的增加迅速增加，当样品厚度超过 100nm 后，电导率增速逐渐放缓。

通过 AFM 和 RHEED 结果我们得知样品薄膜的表面呈多晶岛状结构，当电子运动时，晶粒之间的界面会对电子发生频繁的散射，从而阻碍其运动，随着厚度的增加，晶粒尺寸显著增大，晶间散射发生频率大幅降低，所以导致电导率上升；同时在极薄的样品中，电子与薄膜表面发生碰撞的概率较大，也会阻碍电子的运输，所以当厚度增大，电子与薄膜表面的碰撞也减弱，进一步在低厚度下提高了电导率。

7 误差分析

1. 本次实验已经证明了铝膜在空气中会发生持续的氧化过程, 而由于实验条件有限, 后续对于电导率、表面形貌的测定并未排除表面氧化的影响. 但对不同存放时间的相同参数样品的表征表明氧化过程对电导以及形貌的影响并不显著, 不会带来过大的误差.

2. 虽然实验过程中我们已尽量保证控制变量, 但由于蒸镀升温过程中需要持续关注气压变化动态调整电流, 所以每次升温所花费的时间并不完全相同, 这会造成开始镀膜时的原始气体残留气压各不相同, 结合文献可知会对样品造成质量上的影响.

3. 一般来讲, EDS 分析对重金属元素的准确度较高, 而对轻元素的检测灵敏度较低, 尤其是 Na 以前的元素, 其 X 射线会被能谱仪中的铍窗口吸收, 所以对氧的测定精度将会进一步降低. 同时, 国际标准中说明 EDS 对含量较低的元素测量相对误差较大, 所以本实验中使用 EDS 对氧含量的分析或许准确度不够高, 只能作为半定量结果处理.

4. 在电导率的测试中, 我们采用从极薄模型推导出的电阻率公式进行数据处理, 但由于本次实验的样品宽度相对于探针间距并非无限大, 所以此公式仍然会有一定的误差, 但本次实验大部分样品已尽量控制样品大小一致, 以保证电导率随厚度的变化趋势相对准确. 如果要进一步得到准确的电导率, 可以在公式 9 中加入一个修正因子, 此修正因子与探针到薄膜边缘距离和探针间距的比值有关, 具体取值可查阅相关修正因子表.

5. 样品不足也是本次实验中一大误差来源, 本次实验由于时间有限, 而制作多个不同参数的样品会导致频繁的抽真空、退火保温过程, 所以实验样品数量有限, 同一参数样品只有 1-2 个, 故实验结论可能产生偶然误差.

参考文献

- [1] 张继东, 李才巨, 朱心昆, 穆静静, and 李刚. 不同基体真空蒸镀铝膜的附着力研究. 昆明理工大学学报 (理工版), (06):25-27, 2006.
- [2] 占美琼, 谭天亚, 贺洪波, 邵建达, and 范正修. 石英晶体监控膜厚仪的发展与应用. 激光与光电子学进展, (02):57-59+11, 2005.
- [3] 宿昌厚 and 鲁效明. 论四探针法测试半导体电阻率时的厚度修正. 计量技术, (08), 2005.
- [4] 李灿伦, 倪俊, 郭腾, 韩玮, 王飞, 祁松松, 李辉, 范孝鹏, and 范秋林. 无色聚酰亚胺薄膜二次表面镜的光学特性研究. 真空, 61(03):70-73, 2024.