

物理气相沉积镀膜原理及技术

廖荣

中国科学技术大学 微尺度物质科学国家研究中心 物理学院, 合肥 230026
合肥国家实验室, 合肥 230088

摘要: 本文阐述了真空镀膜的多种方法, 主要包括真空蒸发镀和真空溅射镀的原理、特点、装置及应用技术等。针对制备高品质极高反射率薄膜所需的磁控溅射工艺和分子束外延工艺, 本文做了重点介绍。

关键词: 真空镀膜; 磁控溅射; 分子束外延

Principle and technology of PVD

Rong Liao

Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale and School of Physical Sciences,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
Hefei National Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230088, China

Abstract: This paper describes the principle, characteristics, devices and application technology of vacuum coating methods, including vacuum evaporation plating and vacuum sputtering plating.

Keywords: Vacuum Coating; Magnetron Sputtering; Molecular Beam Epitaxy

1 真空镀膜简介

2 真空蒸发镀膜

1.1 真空镀膜物理过程

真空镀膜基本可以分为“膜材气化”、“真空运输”和薄膜生长三个过程。在真空镀膜中, 如果膜材是固态, 那么首先需要采取措施使固态膜材气化或升华变成气态, 然后是气化的膜材粒子在真空中运输。运输过程中, 粒子可能不经历碰撞, 直接到达基体, 也有可能空间发生碰撞, 经过散射, 再到达基体表面。最后是粒子在基体上凝聚, 生长成薄膜。所以, 镀膜过程涉及膜材蒸发或升华、气态原子在真空中运输, 以及气态原子在固体表面的吸附、扩散、成核和脱附等过程。[1]

真空蒸发镀膜是最古老的真空镀膜技术之一, 1887年, R.Nahrwold 报道了真空中升华铂制备铂膜, 被认为是蒸发镀膜的起源。现在蒸发镀膜已经从最初的电阻蒸发镀发展出电子束蒸发镀、感应加热蒸发镀和脉冲激光蒸发镀等各类技术。

1.2 真空镀膜的分类

根据膜材从固态变成气态方式的不同, 以及膜材原子在真空中运输过程的不同, 真空镀膜基本上可以分成真空蒸发镀、真空溅射镀、真空离子镀、真空化学气相沉积镀四大类型。前三种方法称为物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD), 后一种称为化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)。

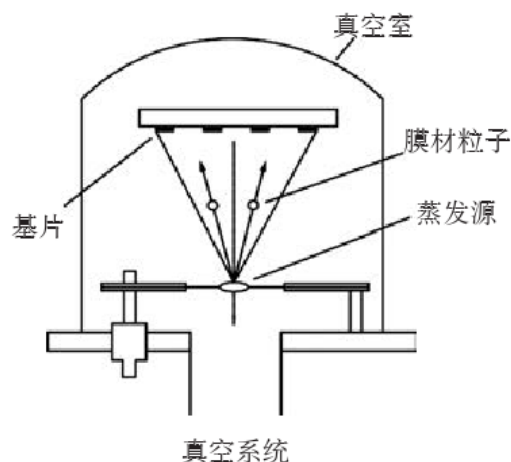


图 1: 蒸发镀膜原理图

2.1 电阻加热真空蒸发镀膜

电阻蒸发源是利用电能直接或间接加热膜材的一种装置。电阻蒸发源通常用高熔点、低蒸汽压、化学和机械稳定性好的金属、氧化物或氮化物,如钨、钼、钽、高纯石墨、三氧化二铝陶瓷、氮化硼陶瓷等材料制备而成。电阻蒸发源形状主要有丝状源、箔状源和坩埚。

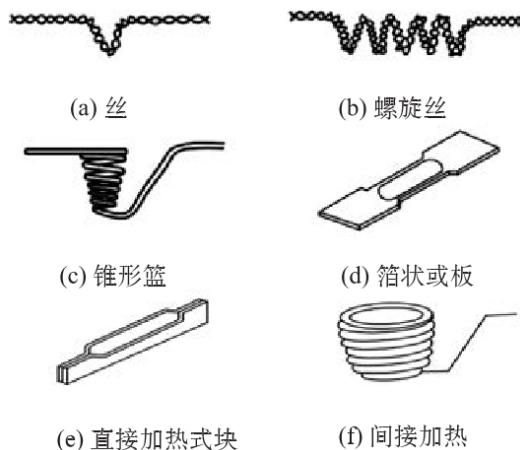


图 2: 丝状源、箔状源和坩埚蒸发源

使用时,对于丝状源和箔状源,直接将蒸发源的两端用螺母固定到接线柱上即可。坩埚则通常是置于螺旋丝内,螺旋丝通电加热坩埚,然后坩埚将热量传给膜材。

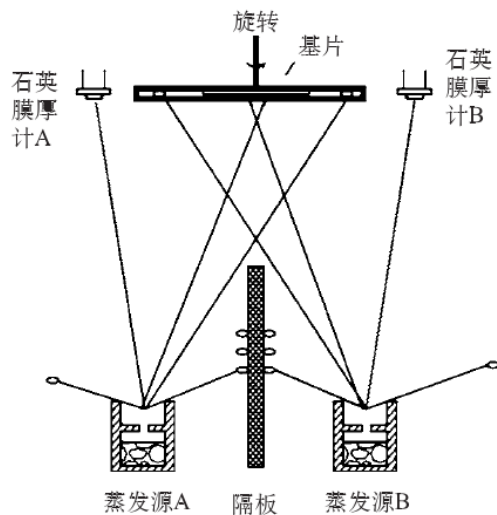


图 3: 多源电阻热蒸发镀膜原理图

2.2 电子束蒸发镀膜

由于电阻加热存在一些缺点,如电阻蒸发源提供的能量密度低,蒸发源自身存在一定的蒸发而影响薄膜纯度等,所以要发展新的蒸发源。电子束蒸发镀膜就是将蒸发材料放入水冷坩埚中,直接利用电子束加热膜材,使膜材气化后凝结在基体上成膜的一种镀膜技术。电子束蒸发源能够加热到 6000 摄氏度,几乎能够熔化所有的常用材料,能够在金属、氧化物和塑料等基体上高速沉积薄膜。

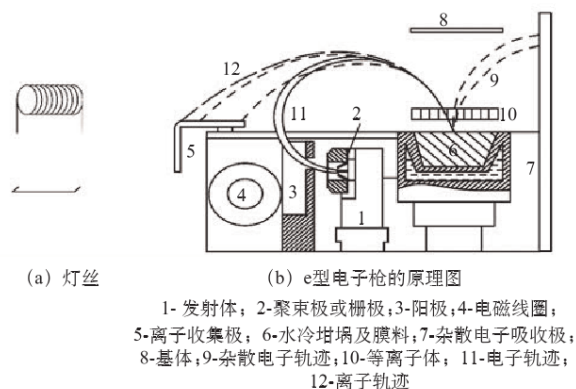


图 4: e 型电子枪原理图

2.3 激光脉冲沉积

脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 是一种利用高能脉冲激光束辐照靶材 (块体靶材或由粉末状膜材压制而成的高密度块体材料),使局部靶材在瞬间升至很高温度而气化,在基体上形成薄膜的一种制膜方法。

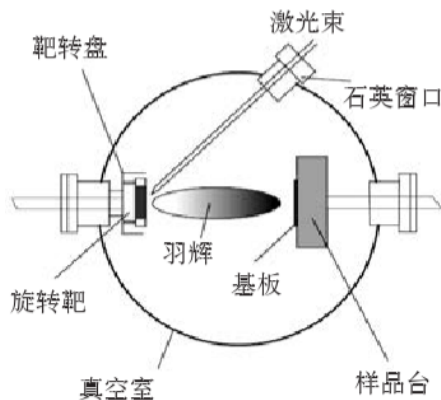


图 5: PLD 原理图

2.4 分子束外延

分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 技术是一种可在原子尺度上精确控制外延膜厚度、精确控制对薄膜的掺杂和精确控制界面平整度的薄膜制备技术, 主要用于制备超薄膜、多层量子阱和超晶格等半导体用高精度薄膜, 是新一代电子器件、光电子器件的主要制备技术之一。

2.4.1 分子束外延原理

分子束外延是把构成晶体的各个组分分别放在不同的蒸发源中, 在 $1e-8Pa$ 的超高真空条件下, 缓慢加热膜材, 使之形成分子束流并以一定的热运动速度, 按一定的比例喷射到衬底上, 在衬底上进行外延薄膜生长, 并在线监测生长过程的一种镀膜方法。

从本质上讲, 它是一种真空蒸发镀, 包括分子束的产生、分子束的运输和分子束的沉积三个过程。分子束外延设备示意图如下所示, 靶材放在蒸发源中, 每个蒸发源有一个挡板, 蒸发源对准衬底, 衬底加热温度可调, 另外有监测设备, 在线监测薄膜晶态结构。

2.4.2 分子束外延装置

早期的分子束外延设备系统图如图所示, 在同一个超高真空中安装了多个分子束源, 并用液氮屏将蒸发源和真空室隔开, 以减小热辐射对真空室真空度的影响。每个分子束源前有一个气动或电动小挡板, 用以快速开通或切断束流。基体有加热装置。系统安装了监测设备, 如四极质谱仪、反射电子衍射仪、俄歇电子谱仪等, 用计算机自动控制晶体生长参数和过程。为获得高质量外延膜, 需要超高真空, 真空机组通常用干式机械泵或吸附泵作为粗抽和前级泵, 分子泵和钛泵作为主泵, 离子泵作为维持泵。当真空度达到 $1e-8Pa$ 后, 关闭前级泵和主泵, 仅用离子泵维持真空度。

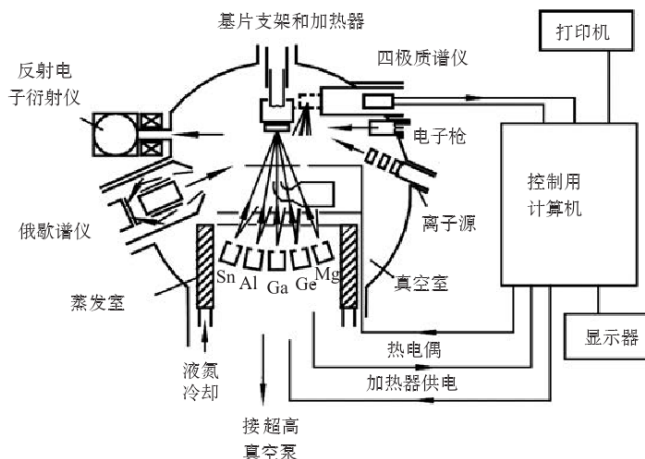


图 6: 分子束外延示意图

3 真空溅射镀膜

用荷能粒子轰击固体表面时, 固体表面原子受到荷能粒子碰撞, 有可能获得足够的能量和动量, 并从表面逸出, 这种现象称为溅射。溅射镀膜是用荷能粒子轰击固体靶材, 使靶材原子溅射出来并沉积到基体表面形成薄膜的镀膜技术。

3.1 直流磁控溅射

在阴极靶表面引入磁场, 可以利电磁场约束电子, 延长电子路径, 提高氩原子电离概率, 实现低气压下稳定放电, 基于这种原理的镀膜方法被称为磁控溅射镀膜。

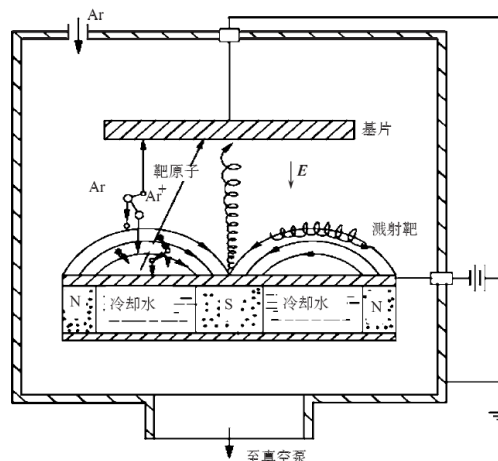


图 7: 直流磁控溅射示意图

直流磁控溅射原理图如上,真空室内主要部件是磁控溅射靶和基体。基体和靶材正对,基体接地,靶接负电压,即基体相对于靶材为正电位,所以电场方向由基体指向靶。用于产生磁场的永磁体设置在靶材背面,磁力线从永磁体的N极指向S极,并与阴极靶面构成封闭空间。靶材和磁铁由冷却水冷却。当真空腔抽真空到低于 $1\text{e-}3\text{Pa}$ 时,向真空腔充入Ar至 0.1 到 1Pa ,然后在阴阳两极施加电压,使气体辉光放电,形成等离子体。氩等离子体中的氩离子在电场力作用下向阴极靶材移动,穿过阴极暗区时得到加速,轰击靶材,溅射出靶材原子和二次电子。

在直流溅射镀膜过程中,常常引入一些反应气体,如氧气、氮气、甲烷或硫化氢、氟化氢等,这些反应气体加入到氩等离子体中,与Ar原子一起被激发、电离或离化,形成多种活性基团,这些活化基团与靶材原子一起到达基体表面,发生化学反应,形成对应的化合物薄膜,如氧化物、氮化物等,这一工艺被称为直流反应磁控溅射。

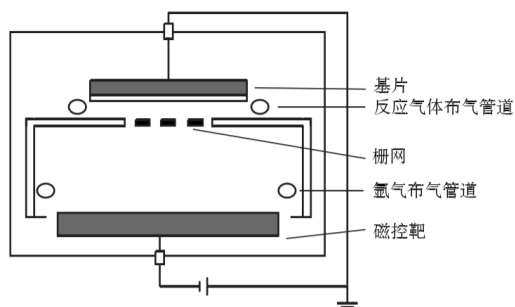


图 8: 添加 Ar 进气口的直流反应磁控溅射示意图

3.2 射频反应磁控溅射

直流反应磁控溅射常常出现靶中毒、镀率不稳定等问题,特别是体现在氧化物薄膜制备过程中,所以后来开发了射频磁控溅射,成为氧化物薄膜制备的主流方法。

在前面介绍的各种直流溅射镀膜中,只要把直流电源换成射频电源,就成为射频溅射镀膜。如下图所示,射频电源部分包括射频发生器和匹配网络。匹配网络用来调节输入阻抗,使其与射频电源的输出阻抗相匹配,以达到最大的功率传输效率。真空室内基体和靶相互对置,靶通过电容耦合到射频电源上(靶因此称为容性耦合电极)。基片和真空室等电位并接地(基片因此称为接地电极)。靶基距一般为 5 到 10cm ,真空室抽真空到压强低到 $1\text{e-}3\text{Pa}$,向真空室充入工作气体Ar气到 0.1 到 1Pa ,打开射频电源,细心调节射频电源的匹配电容,使入射功率最大,反射功率最小,射频辉光放电发生,在靶上迅速建立起自偏压,一旦自偏压建立,靶就得到溅射,基体上就有膜形成。

在实验过程中,我们团队使用射频反应磁控溅射工艺,成功制备了 $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 交替 19.5 对的介质膜,在 1397nm 工作波段实现 99.999% 以上的反射率,为后续光晶格原子钟超稳激光系统的组建积累了宝贵经验。

参考文献

- [1] 方应翠,沈杰,解志强. 真空镀膜与技术. 科学出版社,北京,2015.