

第三章 溅射镀膜 / Sputtering



引子—What is sputtering?

1、定义：

- ① 所谓溅射是指荷能粒子轰击固体表面（靶），使固体原子（或分子）从表面射出现象。
- ② 用带有几十电子伏特以上动能的粒子束照射固体表面，使靠近固体表面的原子获得能量而从表面射出现象。

2、定义比较

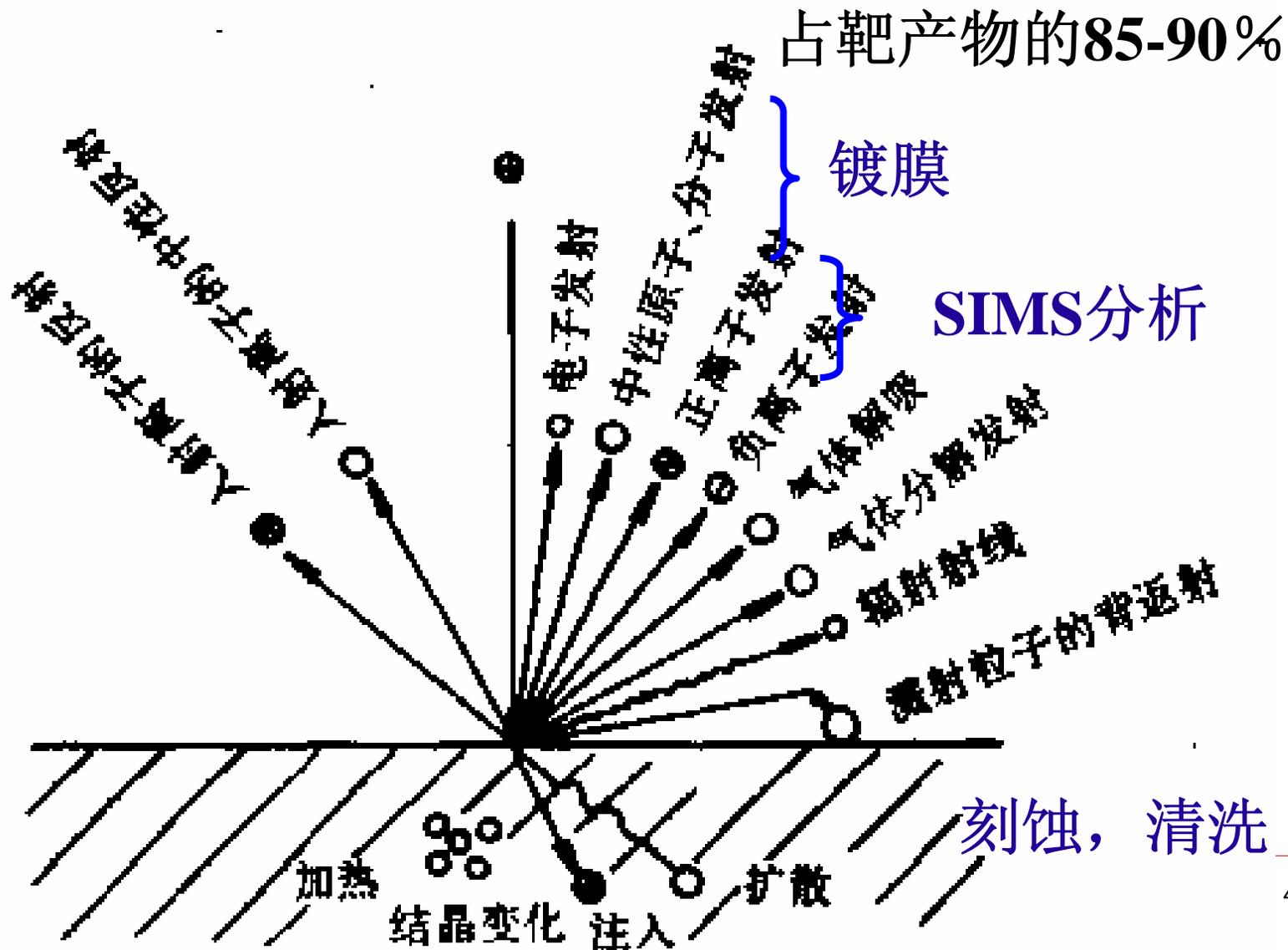
①荷能粒子为 几十个电子伏特的粒子

——说明入射粒子的能量范围

②入射粒子或粒子束，一般意义上的溅射就是指离子溅射。

③出射原子靠近表面

3、离子轰击固体表面的效应



◆ 溅射镀膜的特点（与真空蒸发镀膜相比）：

- 任何物质均可以溅射，尤其是高熔点、低蒸气压元素和化合物。只要是固体，不论是块状、粒状的物质都可以作为靶材。
- 溅射膜与基板之间的附着性好。
- 溅射镀膜膜密度高，针孔少，且膜层的纯度较高，因为在溅射镀膜过程中，不存在真空镀膜时无法避免的坩埚污染现象。
- 膜厚可控性和重复性好。

◆ 溅射镀膜（主要是二级溅射）的缺点：

1. 溅射设备复杂、需要高压装置；
2. 溅射淀积的成膜速度低，
真空蒸镀淀积速率为 **$0.1 \sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$** ，
而溅射速率则为 **$0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}/\text{min}$** ；
3. 基板温升较高和易受杂质气体影响等。

3.1、等离子体—How can sputtering happen?

The four states of water

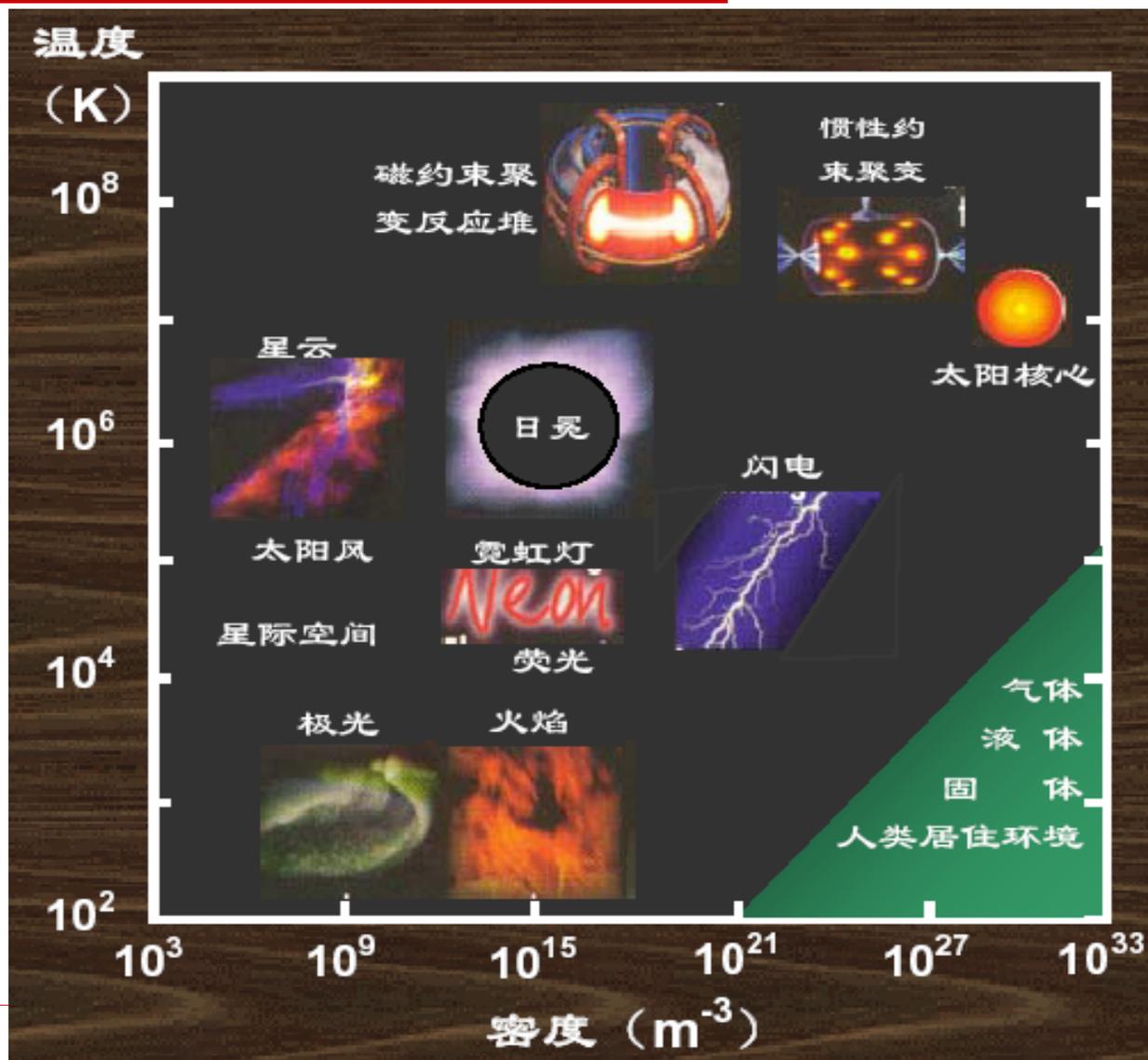
冰，此时其微观基本组元（分子）的热运动动能小于组元之间的相互作用势能，因而相互束缚，在空间的相对位置固定，是**固体状态**

水，分子热运动能与分子间相互作用势能相当。分子可以自由地移动，但在边界面上大多数分子还不能可以克服表面束缚能，因而存在一个明显的表面，是**液体状态**

蒸汽，分子热运动能克服分子间的相互作用势垒，包括表面的束缚能，分子因此变成彼此自由的个体，它们将占据最大可能占据的空间，是**气体状态**。

当温度增高到使原子（分子）间的热运动动能与电离能相当的时候，变成（部分）电离气体，系统的基本组元变成了离子和电子（可以包含大量的原子和分子）。电磁力开始作用，这就是**等离子体状态**。

等离子体空间



4、等离子体鞘层

对于**1Pa**左右的辉光放电：

原子、电子、正离子的总密度： 3×10^{14} 个/cm³；

其中**10⁻⁴**的比例为电子和离子。

产生的是冷等离子体：电子和原子及正离子温度不等

$T_e = 23000\text{K}$ ， $T_i = 300\text{-}500\text{K}$ 。

离子的能量低，加上质量大，

所以其运动速度远远低于电子：

平均速度： $V_e = 9.5 \times 10^5\text{m/s}$ ，

$V_i = 500\text{m/s}$ 。

3.2 溅射的基本原理



溅射过程：气体分子被高压电离后形成正离子与电子。正离子在电场作用下加速，以高的动能轰击靶材（阴极），使靶原子能量增加并脱离表面形成溅射层，淀积在基板上形成薄膜。电离产生的电子在受控电场加速下也会使新的气体分子再电离，从而可使溅射效率提高。

- 溅射离子来源于辉光放电（高压下气体放电）有DC辉光 放电（5Kv）AC辉光放电（提高气体的电离率），RF射频辉光放电（解决介质靶溅射）

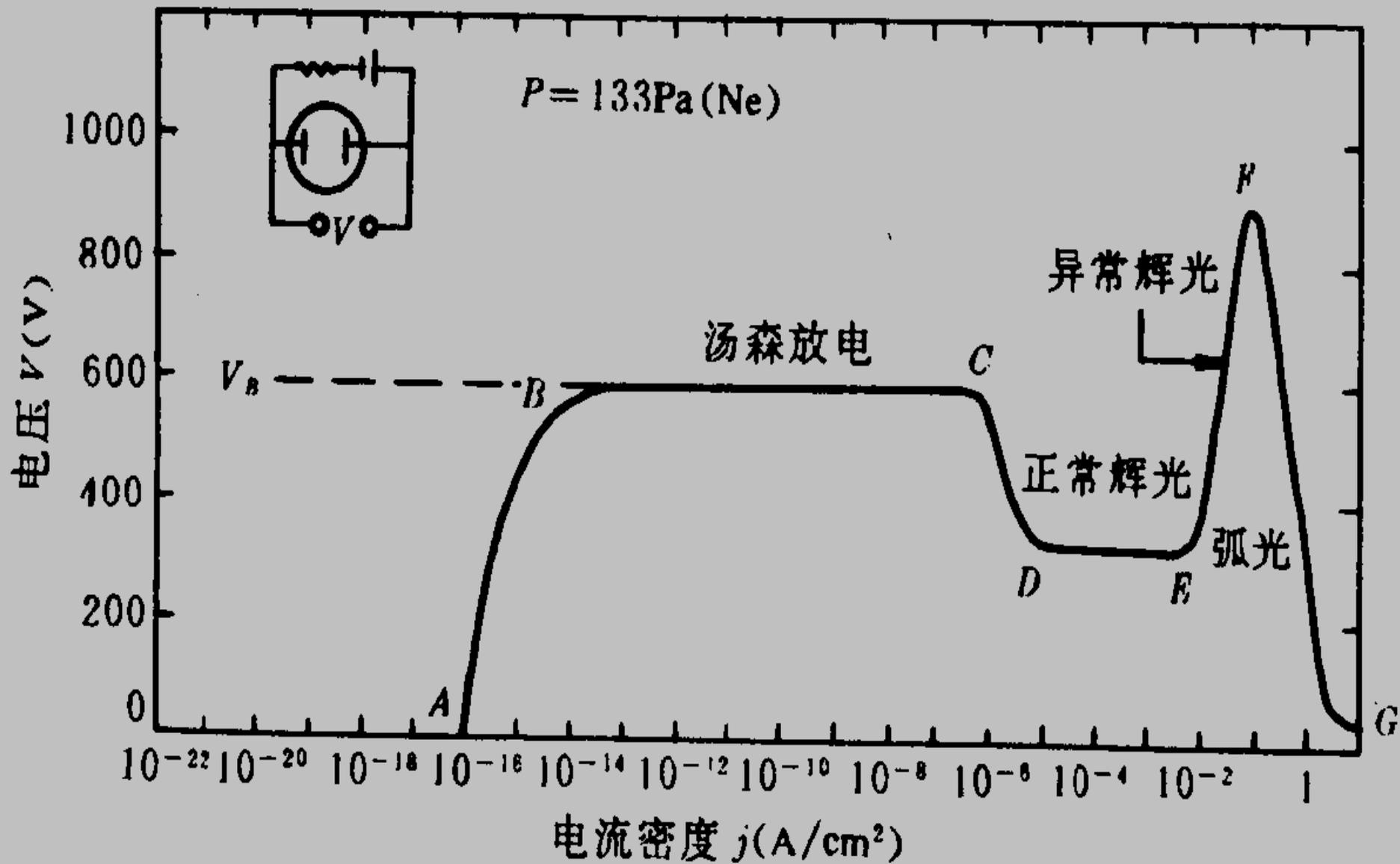


图 3-1 直流辉光放电伏安特性曲线

□ 巴刑曲线（定律）：在气体种类，电极材料一定的条件下，起辉电压（V）只与气体的压强和电极距离 d 的乘积有关

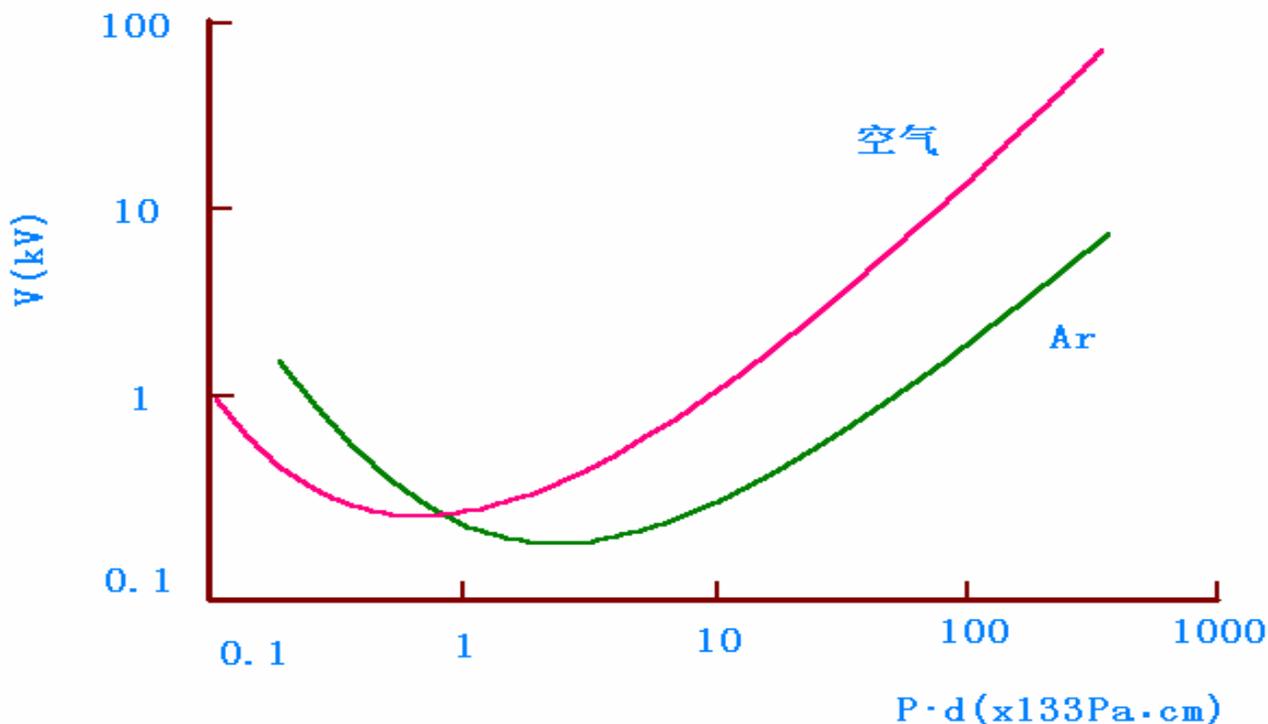


图3—2 巴刑曲线（起辉电压 V 与气体压强 P 和电极间距离 d 之积的实验曲线）

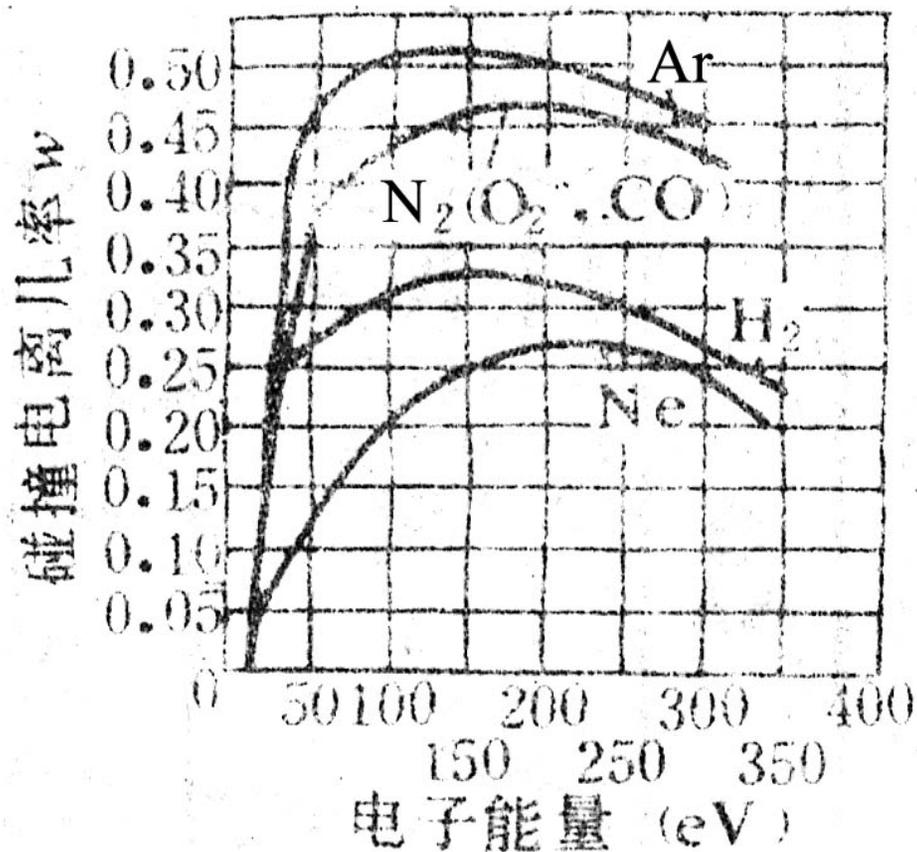
起辉电压存在最小值

p 太小， d 太小——二次电子在碰撞阳极前不能进行足够数量的电离碰撞。

p 太大， d 太大——则气体中产生的离子，会由于非弹性碰撞被慢化、减速，以致到达阴极时无足够的能量来产生二次电子

大多数的辉光放电， pd 乘积应在最小值的右侧—— p 有一定值， n 较多； d 有一定值，溅射效率较高，特别是成膜区可以扩大。

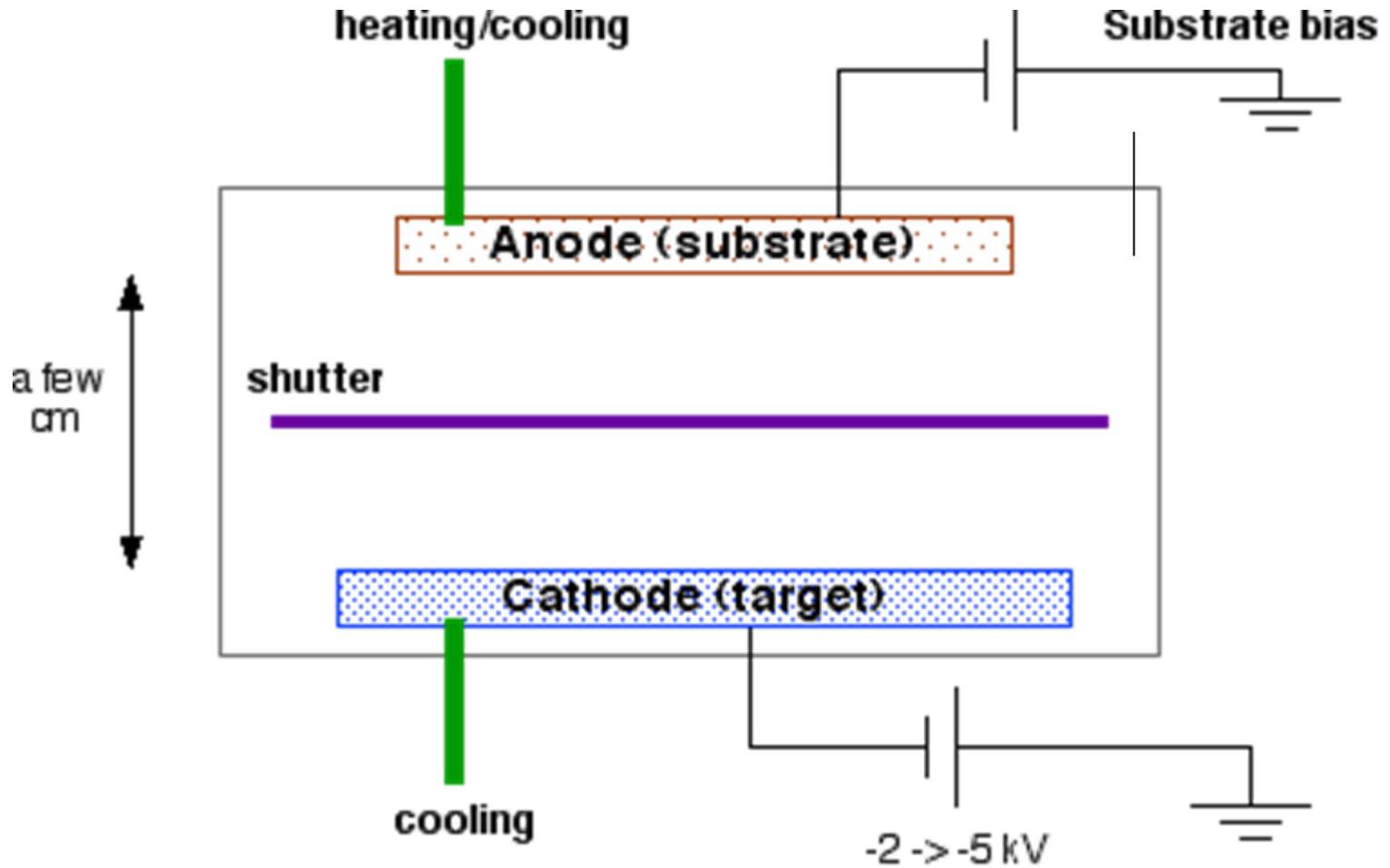
几种气体的电离几率



通常采用Ar气，原因：

1. 电离率高，容易起辉
2. 惰性气体，不反应
3. 价格便宜

3.3 溅射特性



1、溅射阈值——与入射离子种类、能量无明显依赖关系
——与靶材种类有关，随原子序数增加而减小

常用金属元素的阈值能量—表3-1

如：**Al**—13eV

Ag—15eV

Cr—15eV

Cu—17eV

Au—20eV

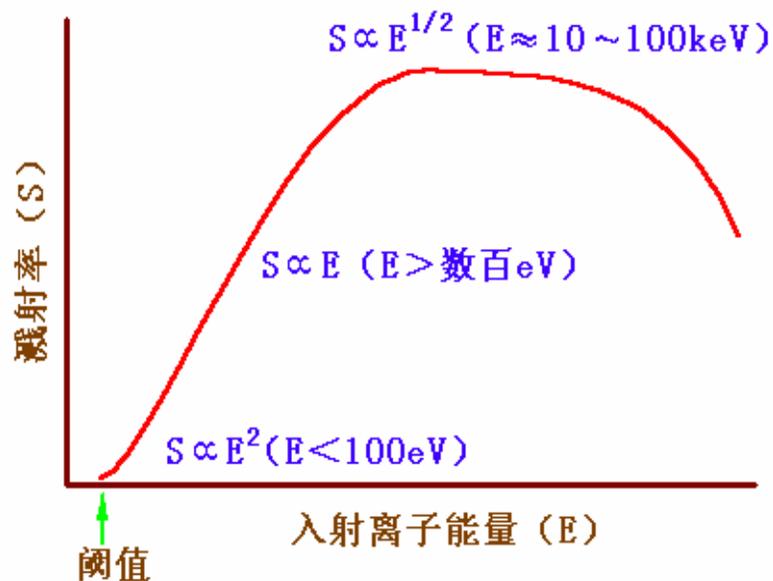
Ni—21eV

2、溅射率——溅射产额，与入射离子能量、种类、靶材种类，入射角有关

1) S与入射离子的能量的关系

$E_T = 10 \sim 20\text{eV}$, $E_T = (3 \sim 4) \Delta H_j$
超过 E_T 进入 $S \propto E$ 的关系区 (150V)
(溅射离子能量的确定范围)。

更高能量的离子入射则产生离子注入，
所以会产生下降趋势



溅射率与入射离子能量的关系

溅射区的选择与靶材有关，也可高于 $S \propto E$ 区，但不能大于
1000eV

2) S与入射离子种类关系

a、**S**与入射离子的原子量有关，随原子量的增大而增大

b、**S**随入射离子的序数呈周期性变化。

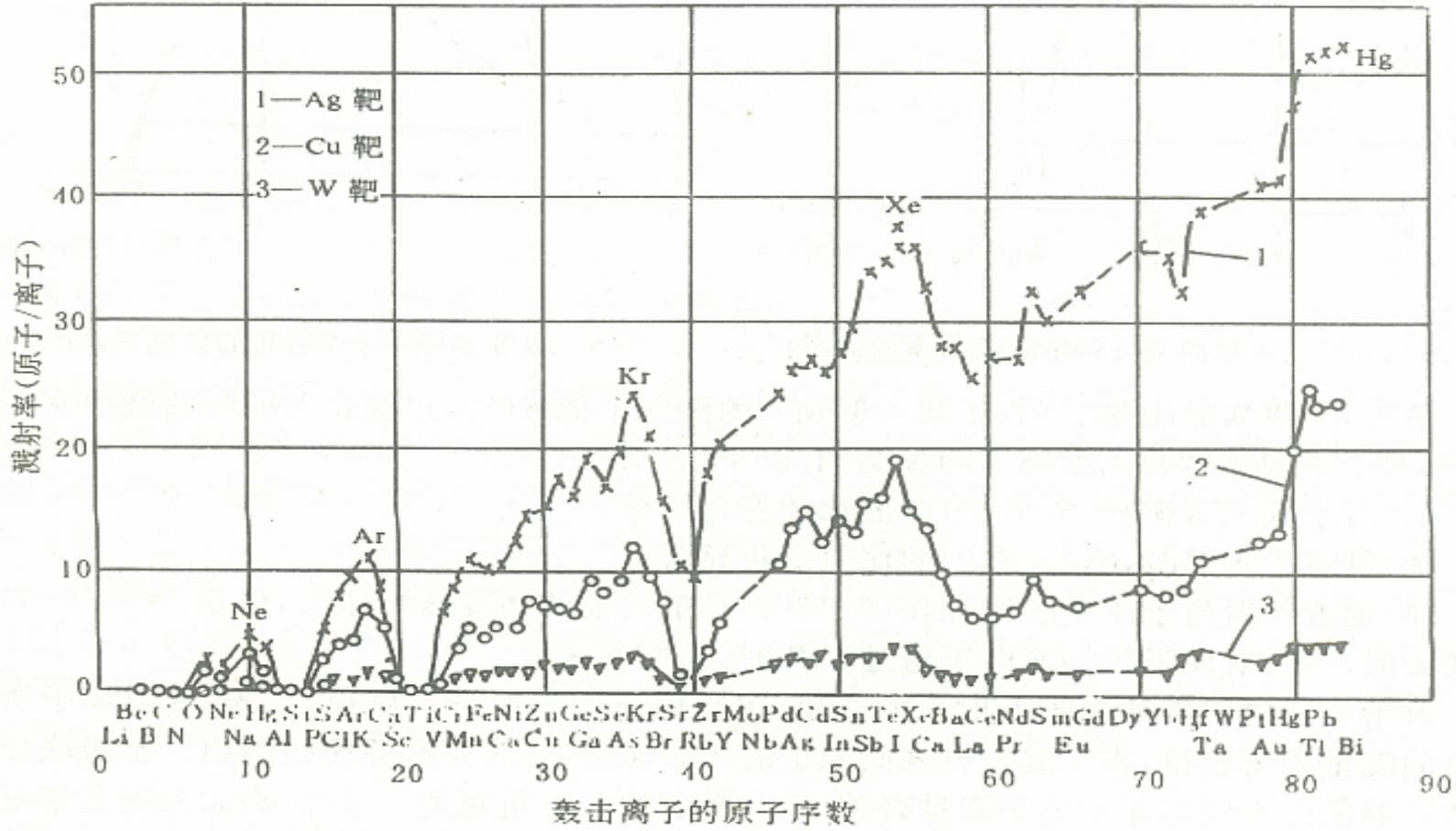


图 3-12 溅射率与入射离子的原子序数的关系

由图可知惰性气体元素的离子入射能获得最大**S**

3) S与入射角的关系

实验发现 $\theta = 60 \sim 75^\circ$ 时，S出现最大值，溅射以倾斜离子入射为主，同时其它 θ 入射也存在溅射现象

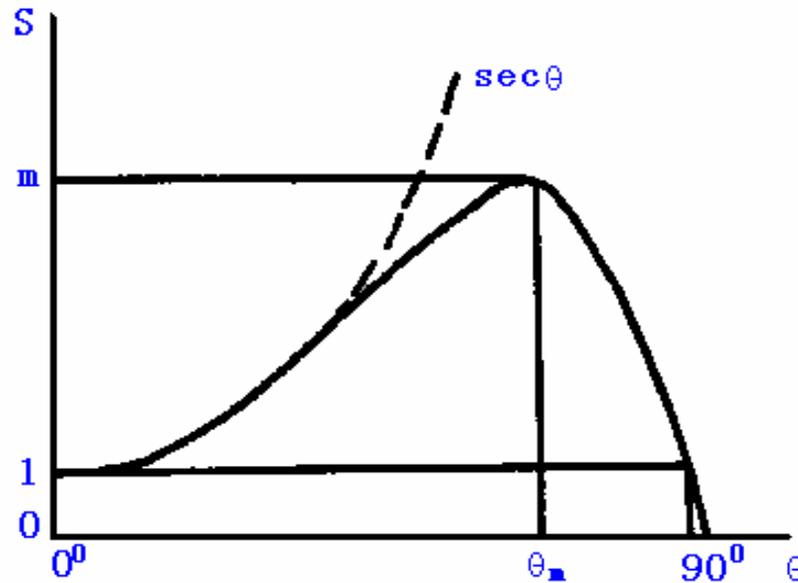


图3-14 溅射率与离子入射角的典型关系曲线

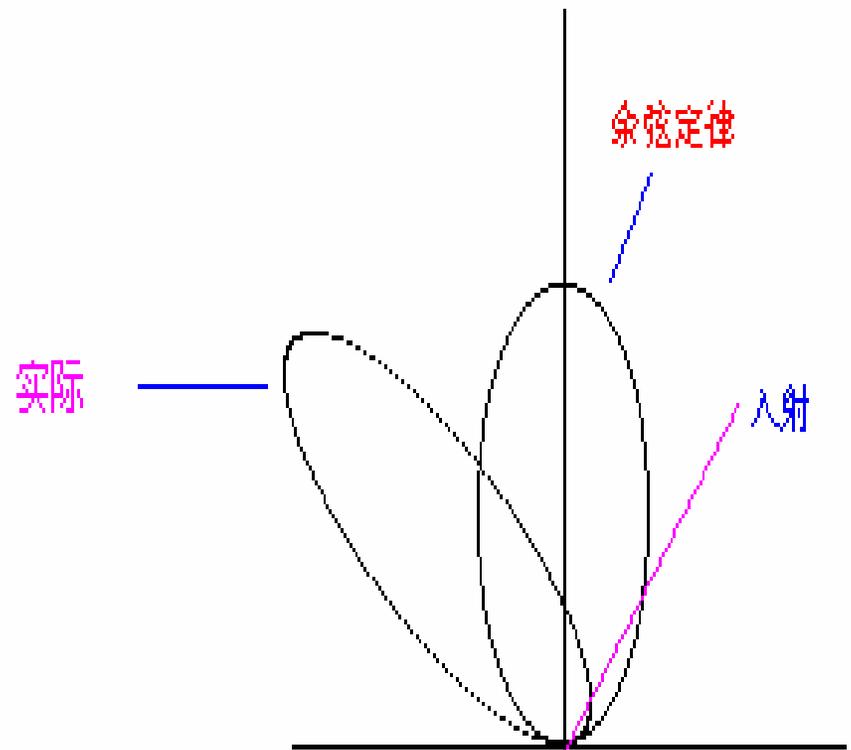
溅射与靶材有关：

溅射原子能量与靶材，入射离子种类，入射离子能量，方向有关。

□ 溅射原子的角分布（膜厚分布）：

早期认为溅射原子的角分布符合余弦定律，该结论基于高能粒子入射在靶材局部产生高温而出现热蒸发现象。

实际上当入射粒子倾斜入射时，分布角与入射粒子能量有关，而且入射能量越高，越偏离余弦定律（以能产生溅射为前提）



呈“蝶形分布”

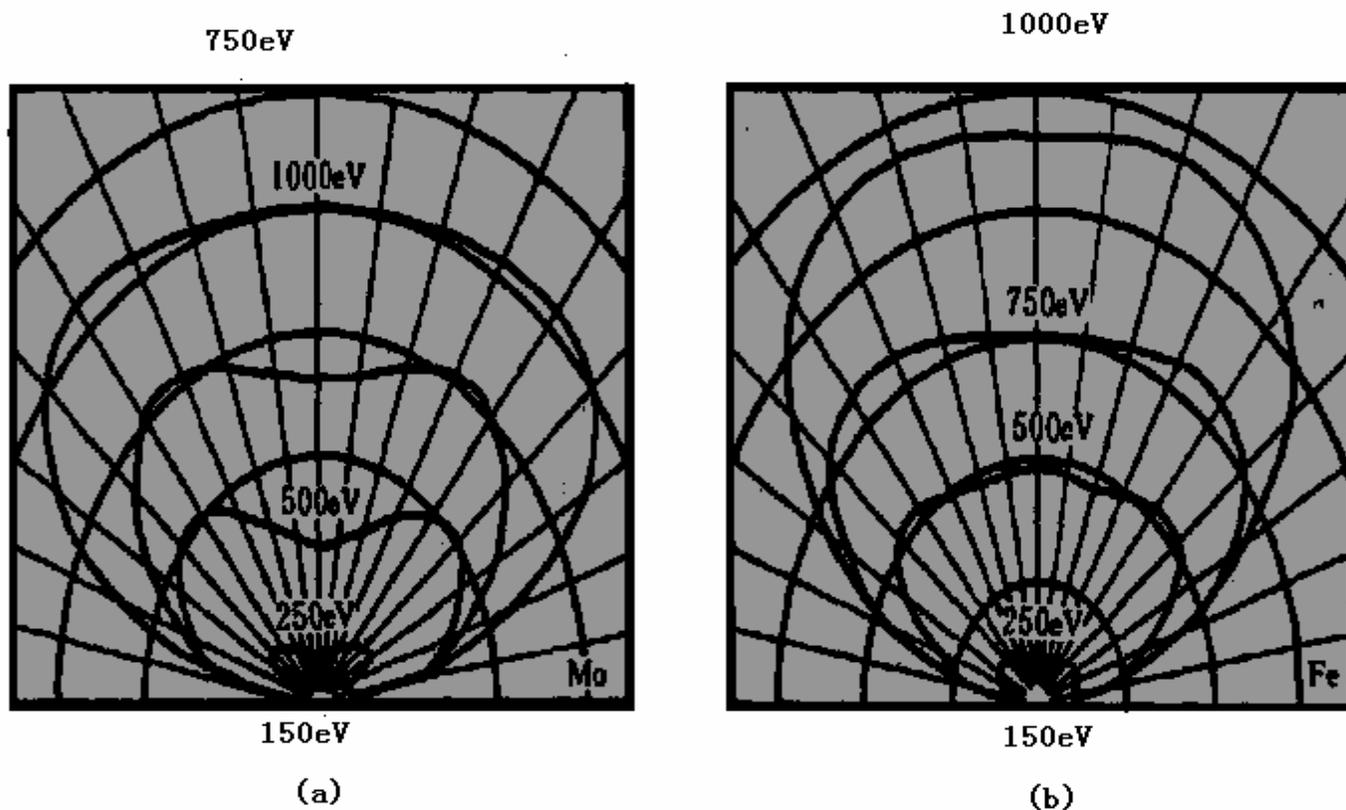


图3-23 能量为100~1000eV的 Hg^+ 垂直入射时钼(a)和铁(b)的溅射原子角分布

以上为对单晶靶分析的结果，单晶靶存在溅射现象，而多晶靶不存在溅射现象，分布接近余弦定律

□ 合金溅射率——选择性溅射

由于元素的**S**各不相同，再由于各元素在固体中的扩散系数不相同（尤其在高温下），靶材表面会出现成分的变化，而且溅射并不按靶材组分比例进行溅射

实验发现：发生靶表面成分变化的表面厚度约为**100nm**，即溅射开始后出现靶材“表面变质层”

按Pattercon观点：设二元素组成合金靶

A₀, **B₀**——溅射前，**A**、**B**元素表面原子密度

A, **B**——溅射中，**A**、**B**元素表面原子密度

A_s, **B_s**——单位表面积溅射的**A**、**B**原子数

所以单位时间溅射原子数为 $\frac{dA_s}{dt} + \frac{dB_s}{dt}$

溅射过程

□ 靶的溅射



□ 逸出粒子的形态



□ 溅射粒子向基片的迁移



□ 溅射粒子在基片上成膜

溅射机理

□ 热蒸发理论

在一定程度上解释溅射的某些规律和溅射现象。

□ 动量转移理论

能解释热蒸发理论所不能说明如溅射率与离子入射角的关系，溅射原子的角分布规律等。

3.3 溅射镀膜类型

二极式溅射

- 直流溅射
- 偏压溅射
- 非对称交流溅射
- 射频溅射
- 吸气溅射

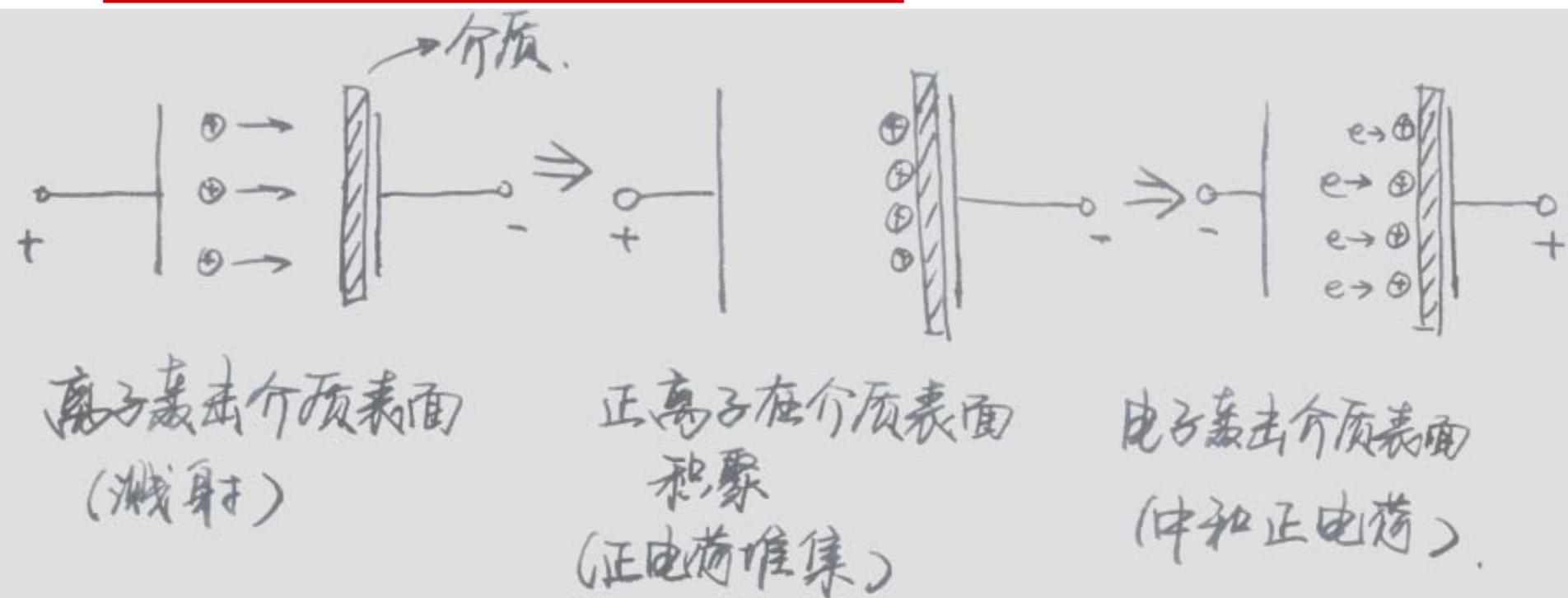
◆ 射频溅射

RF—13.56Mhz（工业用频率，不干扰无线电通信）

- 优点：
 - a、二次电子能够被充分利用，**S**高，充分产生碰撞电离；
 - b、电源的引入：通过电容或电感耦合可对介质溅射。

★ 直流溅射只能溅射导体材料

射频 → 消除介质靶表面的正电荷集聚。



- 在正负半周同时有溅射，故溅射效率高，且溅射气压比DC溅射低1~2个数量级。

射频溅射

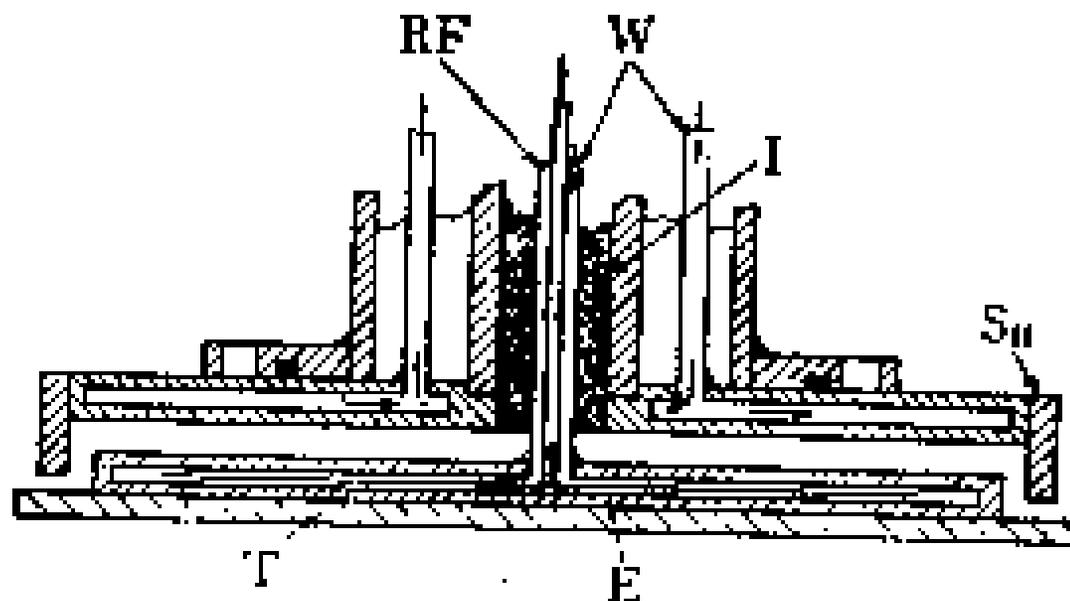


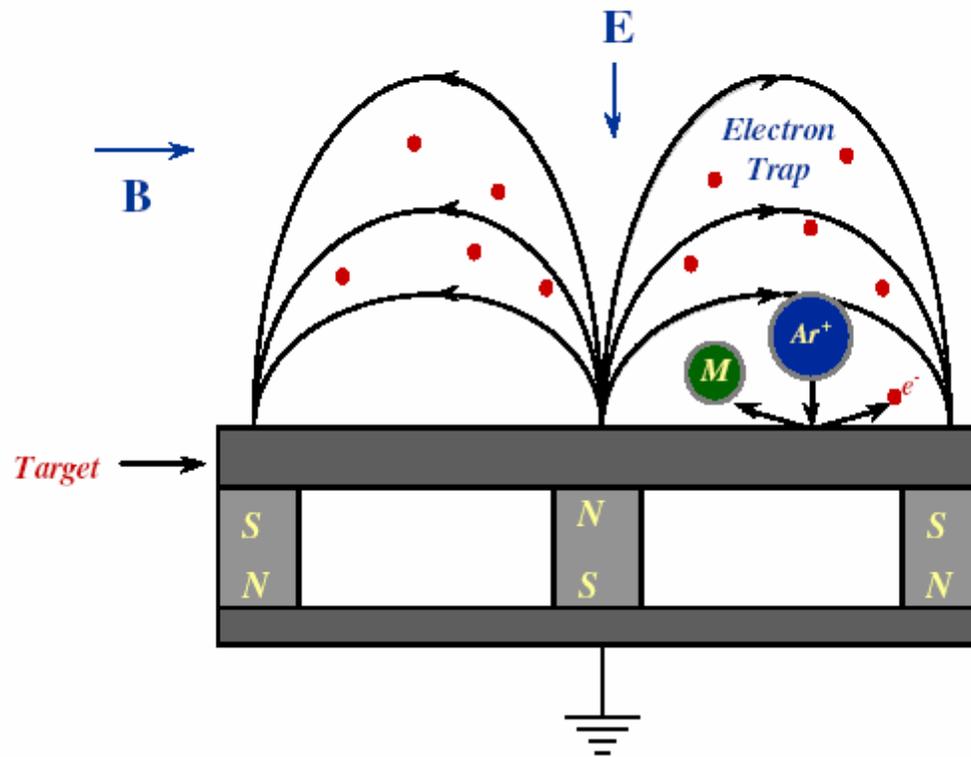
图2-4-42 射频溅射的电极结构

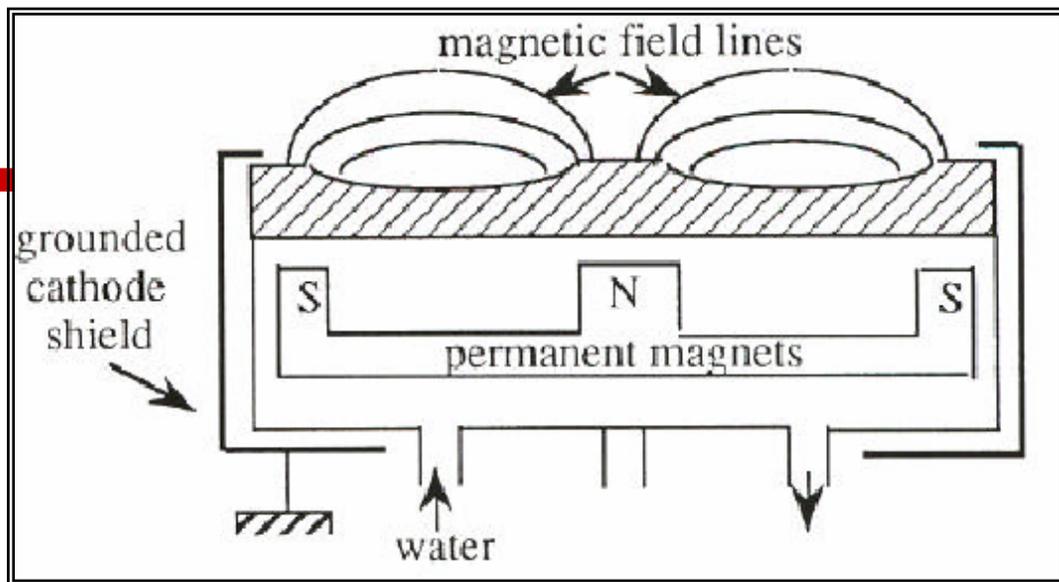
RF—射频电源 SH—屏蔽罩 E—射频电极
W—冷却水路 I—绝缘体 T—电介质靶

溅射方式	溅射对象	溅射气压 (Pa)	溅射电压 (kV)	沉积速率 (Å/s)
直流二极溅射	导体	1.33~13.3	1~7	≈1.0
直流偏压溅射	导体	1.33~13.3	1~6	≈1.0
非对称交流溅射	导体	1.33~13.3	2~4	≈1.0
吸气溅射	活性金属	1.33~13.3	1~5	≈1.0
射频溅射	几乎所有物质	0.4~4.0	~2.0 (13.56MHz)	≈20

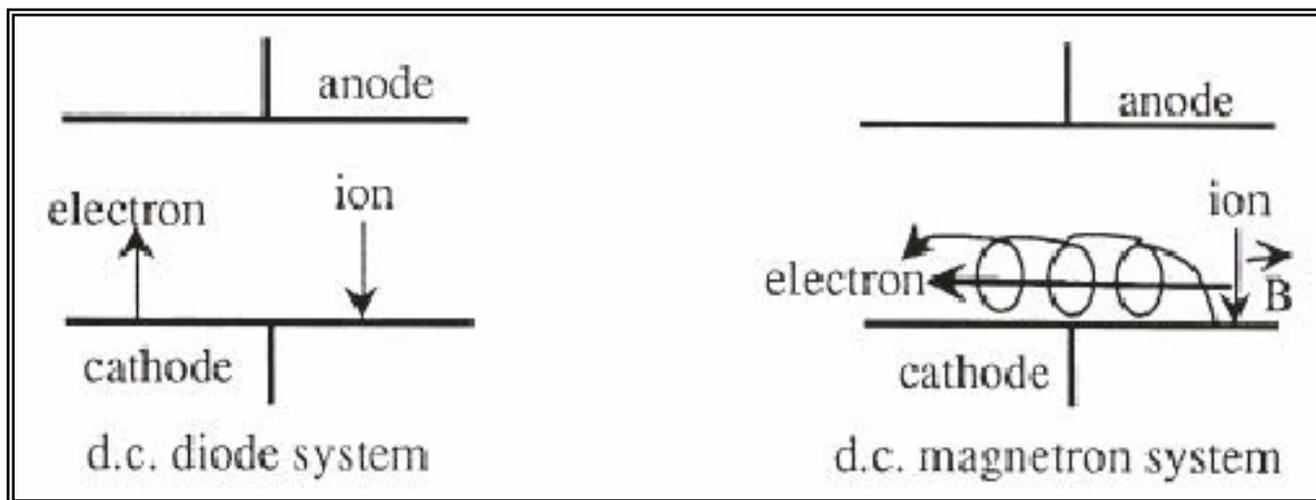
磁控溅射及原理

Magnetron Sputtering Principle





平行磁控靶的示意图



磁场的作用

□ 反应溅射

1、仅改变溅射气氛

Ar + 反应气体 (O₂、N₂、CH₄……)

被溅射出的为新生态物质 (原子、分子)，活性极高，所以溅射时反应气体浓度不必太高。

Si靶 + CH₃/Ar → SiC薄膜

Ti靶 + N₂/Ar → TiN薄膜 (25℃)

Ta靶 + O₂/Ar → Ta₂O₅薄膜 (400℃)

Fe靶 + O₂/Ar → γ-Fe₂O₃薄膜

Al靶 + N₂/Ar → AlN薄膜

Ti + Pb靶 + O₂/Ar → PbTiO₃薄膜

① 氧化物： **$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2, \text{SiO}_2, \text{Ta}_2\text{O}_5$**

② 氮化物： **$\text{TaN}, \text{TiN}, \text{AlN}, \text{Si}_3\text{N}_4$**

③ 碳化物： **$\text{TiC}, \text{WC}, \text{SiC}$**

④ 硫化物： **$\text{CdS}, \text{CuS}, \text{ZnS}$**

2、反应机理：

a、靶面反应：

关键：防止在靶面形成稳定的化合物层

b、气相反应

淀积原子在运输空间与活性气体分子反应后沉积在基板上

c、基板反应

条件：金属原子与反应气体分子比例（化合比）到达状态控制——溅射率。

针孔： a、成膜速率

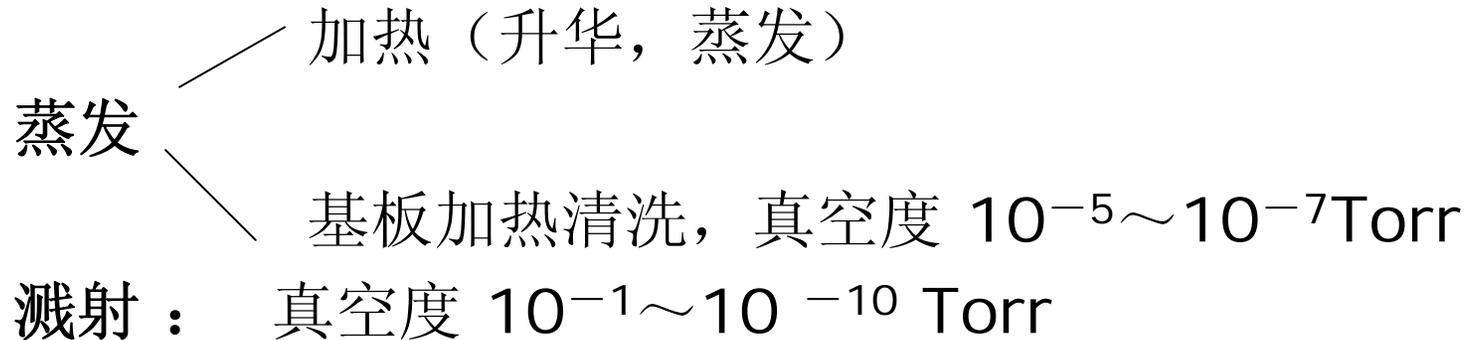
b、残余气体分子进入

c、基板状况，表面清洗

d、溅射颗粒

□ 蒸发与溅射物理过程的比较

1、淀积粒子的产生过程。



2、粒子能量

蒸发：0.1~0.4eV(气化过程，热运动能低，膜层附着性低)

溅射：3~5eV（以动能输运为基础，动量转移过程；对基板有作用，使表面活性增加；去除结合不牢的原子，使膜层附着性高）

◆ 角分布

蒸发： $\text{COS } \theta$ 分布

溅射：以靶表面为轴对称分布，与入射粒子能量，与靶材结晶状态有关。

单晶靶：随晶面、晶向而出现择优溅射现象

多晶靶：改善角分布

优点：1、有利于膜厚分布

2、可进行多组分薄膜的组分控制，磁场控制灵活，并得到充分利用

铜连接——热膨胀匹配

◆ 粒子性质（逸出）

蒸发：几乎不带电，主要为中性原子，仅有极少数热发射电子。

溅射：中性原子（靶材）、原子团（靶材）、正负离子（靶材）、二次电子（溅射气体）、光子，粒子性质复杂多样，影响机理的研究。

◆ 合金的情况

蒸发：出现分馏现象（饱和蒸气压不同， P 高蒸发速率高）；随时间膜成份变化

溅射：膜成份接近靶材组分（膜组分差异比蒸发小）；选择性溅射，表面变质层影响（溅射速率高，扩散速率小）

2、粒子迁移过程

蒸发： $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torr 气体分子平均自由程 \gg 源间距

迁移过程：粒子 \longrightarrow 基板（极少与气体分子碰撞）

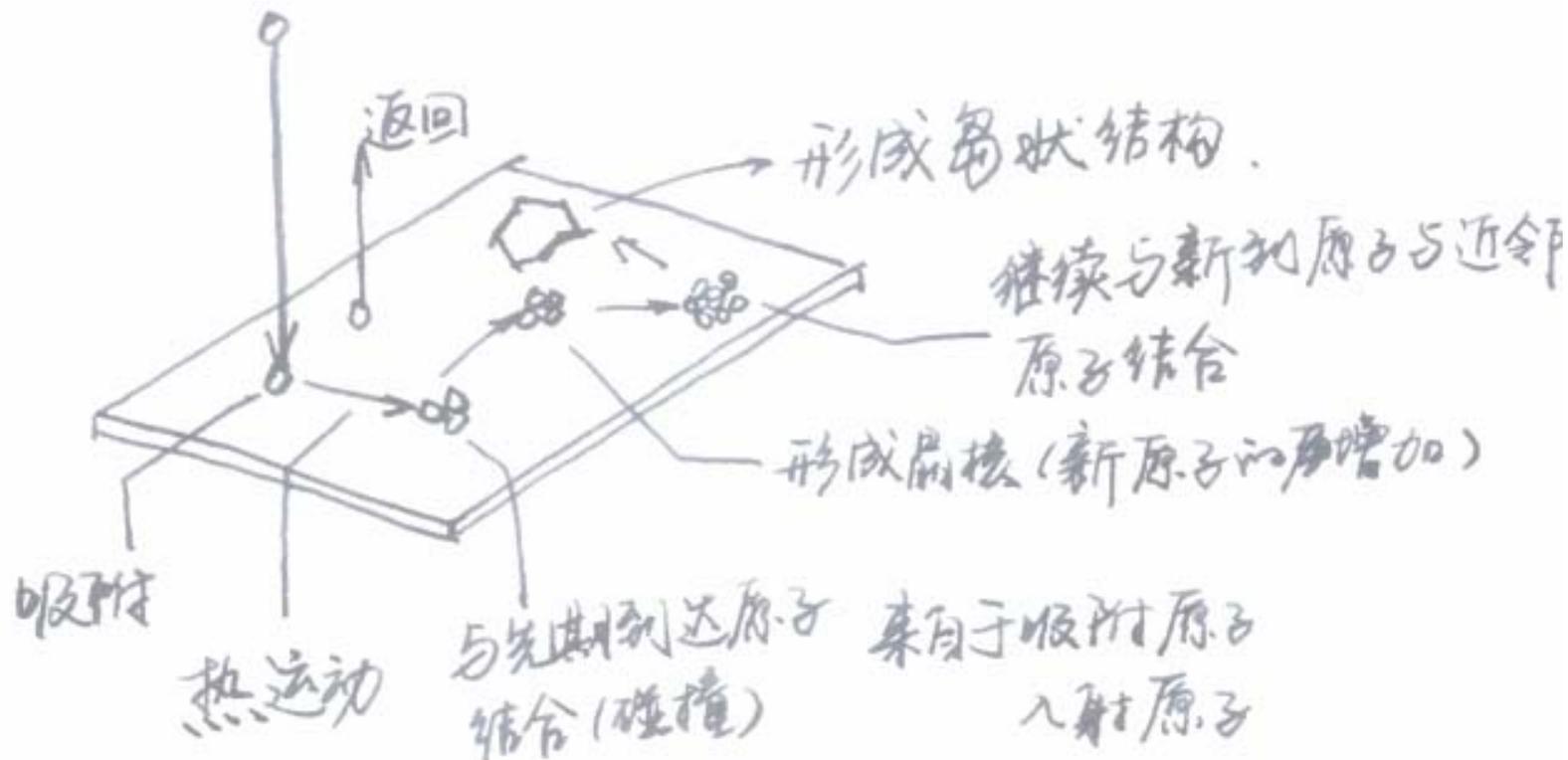
能保持能量、角分布、直线运动，故一般不考虑蒸发原子与气体分子碰撞，或蒸发原子间碰撞，所以分布不均匀性存在。

溅射： $10^{-1} \sim 10$ 气体分子平均自由程 \approx 数毫米

溅射粒子与气体分子碰撞几率大，动量损失大，矢量方向改变，认为到达基板的粒子来自基板正前方整个半球面的所有方向，所以膜厚均匀性改善，成膜均匀化

3、成膜过程

a、成核与膜生长



形成晶核大约需要10个原子左右（与材料的自凝聚性、浸润性，以及其与基板的作用有关）

● 溅射与蒸发的主要区别：

1) 溅射粒子的平均动能大于蒸发粒子——净化表面，表面粗化，表面活化，产生缺陷、台阶，使成核势垒降低，与基板结合力增加 ——→ 成核密度增大，溅射可获得超微粒薄膜

2) 溅射有少数高能粒子能渗透，射入基板表层几个原子层厚度 ——→ 使内部形成缺陷，基板原子被溅射入淀积层内形成伪扩散层（利用溅射形成的伪扩散层 ——→ 剃度材料）

3) 溅射粒子动量大，到达表面以后，能保留较大水平方向的速度，有助于小岛的结合与生长

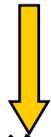
4) 带电粒子到达基板后，可使小岛瞬间充电，有助于小岛凝聚、膜生长，所以溅射膜晶核密度大，晶粒尺寸小，膜厚较均匀，附着性高。

b、环境条件影响

溅射： 1×10^{-3} Torr 碰撞基板的气体分子数为
 10^{17} 个/cm². 秒； 远大于蒸发时撞击基板的残余气体分
子数



结果 远大于溅射沉积到基板的溅射原子数



形成吸附层 longrightarrow 被溅射粒子覆盖。

随着膜 部分吸附 longrightarrow 生长，处于晶界处成为杂质，或
与粒子反应形成氧化物



影响膜结构、性质

作业

1. 低压直流辉光放电各区的放电分布图及形成原因解释。
2. 比较磁控溅射和射频溅射这两种溅射的原理及特点，并画出原理图。
3. 描述两种溅射机理（热蒸发理论和动量转移理论）。
4. 试描述蒸发镀膜和溅射镀膜大区别