

电子束物理气相沉积中的非平衡蒸气射流输运模型

李帅辉, 樊菁, 舒勇华

(中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室(筹), 北京 100190)

摘要 电子束物理气相沉积 (EBPVD) 是现代功能薄膜制备的重要方法之一, 本文对 EBPVD 中蒸气粒子的非平衡输运模型研究进展进行了综述。首先, 对工程中广泛应用的自由分子流假设的适用范围进行了分析, 指出了自由分子流假设失效的判别准则。当蒸发速率增大, 自由分子流假设不再成立时, 目前最有力的跨流域分析工具是直接模拟 Monte Carlo (DSMC) 方法, 因此第二个关键问题是如何确定金属蒸气粒子的碰撞参数。再者, 完成了多源蒸发大面积钪钛薄膜中三维低密度非平衡射流的 DSMC 模拟, 及薄膜检测结果和多种测量数据的对比。最后, 针对多源 EBPVD, 给出了一个可以制备大面积多组分均匀薄膜的优化方案。

关键词 电子束物理气相沉积 (EBPVD), 非平衡蒸气粒子输运模型, 自由分子流假设失效判据, 金属蒸气粒子 VHS 模型参数, 直接模拟 Monte Carlo (DSMC) 方法, 大面积均匀薄膜制备工艺

引言

电子束物理气相沉积 (electron-beam physical vapor deposition, EBPVD) 由于具有适合于高纯、难熔物质的蒸发, 可实现多组分薄膜共蒸发或多层薄膜连续蒸发沉积等优点, 是现代高性能薄膜制备的主要方法之一。EBPVD 薄膜制备中蒸气粒子输运包括三个过程, 即高能电子束轰击蒸发材料表面产生蒸气粒子、真空室内蒸气粒子的输运和蒸气粒子在基片表面的凝聚, 建立粒子输运过程与 EBPVD 工艺条件的定量关系是薄膜制备的关键问题^[1]。本文主要研究蒸气粒子在真空中的输运过程。

如图 1 所示, 工程上常用的蒸气粒子输运模型是以自由分子流假设为理论基础的余弦律^[2,3], 即忽略粒子在运动过程中的相互碰撞, 蒸发源表面发射出来的蒸气粒子沿直线路径飞向基片, 故任一基片面元的粒子通量

$$q_s = \frac{\delta A \cos \phi \cos \varphi}{\pi r^2} q_e, \quad (1)$$

其中 ϕ 和 φ 分别是该面元中心与蒸发源中心连线与蒸发源法向和该面元法向的夹角, δA 为面元面积, r 为面元中心距离蒸发源中心的距离, q_e 为蒸发源总蒸发量。

余弦律直观简单, 但对于实际工艺中较大蒸发率的观测发现^[4], q_s 往往近似正比于 $\cos^n \varphi$, 这里 $n \geq 1$ 。Powell 等^[5]分析表明, 指数 n 的具体值依赖于蒸气源表面的 Knudsen 数 (Kn_e)。由动理论可知, $n > 1$ 的本质原因是蒸发源表面 Kn_e 较小, 蒸气粒子脱离蒸发源表面后频繁碰撞, 不再按照直线轨迹在真空中运动, 这是一个典型的跨流域流动。

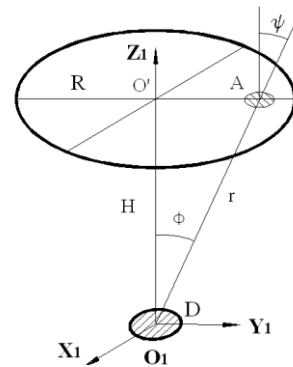


图 1 面蒸发源示意图

对于跨流域流动, 目前最有力的分析工具是直接模拟 Monte Carlo (DSMC) 方法^[6,7]。DSMC 方法的关键是确定粒子碰撞截面, 然而, EBPVD 感兴趣的许多金属蒸气如钪、钛、铜等的输运系数的实验数据十分缺乏, 因此如何确定它们的碰撞模型参数成为一个困难

的问题。樊菁等^[8]利用碱金属蒸气输运系数实验值确定碰撞参数,再通过元素周期表外推到其它金属原子的方法,已成功用于钇^[8]、钛^[9]和铝^[10]等气相沉积的 DSMC 分析,获得了与实验数据很好相符的结果。

DSMC 方法可以细致考察 EBPVD 中的蒸气粒子真空输运过程。然而,对于多源蒸发 EBPVD (MEBPVD),为了制备力学、化学等性能良好的大面积薄膜,蒸发速率一般控制较低,若所有蒸发源蒸发过程均满足自由分子流假设,则蒸气粒子之间的碰撞均可忽略。以此为基础,理论上容易给出满足组分与厚度分布均匀性要求的优化工艺方案,因此判断余弦律是否适用具有重要的理论和工程意义。

本文主要包括以下内容。第 1 节讨论自由分子流假设失效判据。第 2 节介绍 DSMC 中金属蒸气粒子碰撞参数的确定方法。第 3 节研究三维低密度、非平衡钇钛混合蒸气射流场,以及沉积薄膜的组分和厚度分布的计算与实验测量对比。第 4 节提出了多组分大面积薄膜 EBPVD 沉积的优化工艺。最后一节为总结。

1 EBPVD 中自由分子流失效判据

如图 1 所示,考察一个圆形蒸发源,圆心位于坐标系 XYZ 中心 O,蒸发面直径为 $D=2R$;蒸发源表面数密度为 n_e ,对于金属蒸气而言,它唯一依赖于蒸发率 Γ_e 或者蒸发温度 T_e ^[11]。若蒸气射流满足自由分子流假设,可以写出 XZ 平面上任意一点 A 数密度的解析表达式 $n(X,Z)$ ^[12]。

在平衡态假设下,硬球分子从蒸发源表面到达点 A 的蒸气粒子所经历的碰撞次数,近似等于粒子沿 OA 直线运动时经历的总碰撞次数

$$N_c = \int_A^B \frac{dl}{\lambda(X,Z)} \square \int_0^{H/\cos\phi} \frac{dl}{\lambda(X,Z)}, \quad (2)$$

$$= \int_0^{H/\cos\phi} \sqrt{2\pi} d^2 n(X,Z) dl$$

其中 $\lambda(X,Z)$ 为蒸气粒子当地平均自由程; H 为基片相对蒸发源的垂直距离。

代入 $n(X,Z)$ 的解析表达式,当 $\phi=0$ 时, A 点位于 O 正上方,可得解析积分结果

$$N_c = \left(H - \sqrt{H^2 + R^2} + R \right) / 2\lambda_e, \quad (3)$$

当 $H \square R$ 时,即基底与蒸发源之间的距离远大于后者的特征尺寸时,

$$N_c \square R/2\lambda_e = 1/4Kn_e, \quad (4)$$

其中 $Kn_e = \lambda_e/D$ 为蒸发源表面的特征 Knudsen 数。

当 $\phi \neq 0$,若 $H \square R$,则可忽略积分式 (3) 中 R/H 的二阶小量得

$$N_c \cong \frac{1}{4\cos\phi Kn_e}. \quad (5)$$

在实际 EBPVD 工艺中,为获得相对较大的沉积速率,基片一般放置在蒸发源的垂直正上方,因此 $\cos\phi \square O(1)$ 。由式 (4) 和 (5) 可知,当 $Kn_e > 0.5$ 时,在飞行过程中蒸气粒子所经历的平均碰撞数小于 0.5。也就是说当分子按照 Maxwell 速度分布脱离蒸发表面后沿直线运动,所以基片表面所沉积的薄膜厚度和组分分布满足余弦律分布。反之,即 $Kn_e < 0.5$ 时,分子碰撞次数将大于 0.5,在飞行过程中运动轨迹发生改变,自由分子流假设不再成立。综上所述, $Kn_e = 0.5$ 可以作为 EBPVD 中自由分子流失效判据^[13]。

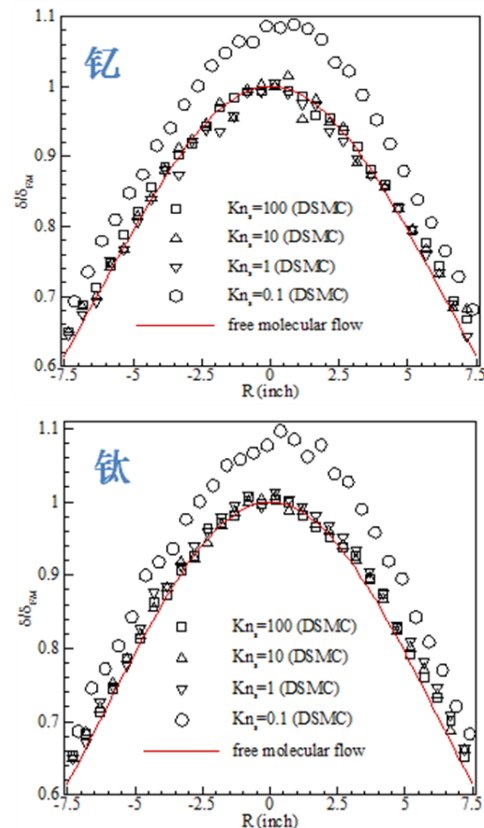


表 2 不同 Kn_e 下 DSMC 计算的钛 (上) 钇 (下) 薄膜厚度分布和余弦律结果对比

表 1 列出了文献中 EBPVD 的实验参数和蒸发源表面特征 Kn_e ，以及按式 (3) 计算得到的平均碰撞次数。由文献给出的薄膜组分和厚度分布测量数据与 DSMC 计算结果对比可知，实验 1 和 3 符合自由分子流假设的条件，薄膜厚度和组分分布符合余弦律。图 2 对比了典型 EBPVD 条件 (表 1 实验 1) 下，DSMC 与余弦

律得到的不同 Kn_e 下钛和钪薄膜厚度分布的对比。无量纲因子 δ_{\cos} 为余弦律给出的薄膜中心最大厚度值。由此可以看出当 $Kn_e \geq 1$ 时，DSMC 结果与余弦律相符很好，当 Kn_e 减小到 0.1 时，蒸气粒子在飞行过程中碰撞效用已不可忽略，余弦律和 DSMC 结果相差很大，蒸气输运过程不再满足自由分子流假设。

表 1 EBPVD 蒸发源表面 Kn_e 数和蒸气粒子碰撞次数

实验	蒸发源	H (m)	D (cm)	Γ_s ($10^{-3}\text{kg/m}^2\text{s}$)	n_s ($10^{19}/\text{m}^3$)	λ_s (cm)	Kn_s	N_c
1 [13]	Yt	0.37	3.0	2.6	3.1	1.56	0.52	0.5
	Ti	0.37	1.2	2.1	12.6	0.39	0.33	0.8
2 [8]	Yt	0.38	3.4	10.0	38.3	0.13	0.04	6.6
3 [8]	Yt	0.38	3.4	0.8	2.9	1.67	0.50	0.5
4 [10]	Yt	0.38	3.4	7.6	28.6	0.17	0.05	5.0
	Ba	0.38	3.4	23.4	103.0	0.04	0.01	20.8
	Cu	0.38	3.4	16.4	80.9	0.05	0.02	15.6

2 金属蒸气粒子的碰撞参数

根据 Chapman-Enskog 输运理论^[14]，单组分气体的粘性碰撞截面 σ_μ 可根据粘性系数 μ 的实验值确定

$$\mu = \frac{5(\pi mkT)^{1/2}}{8[m/(4kT)]^4 \int_0^\infty c_r^7 \sigma_\mu \exp[-mc_r^2/(4kT)] dc_r} \quad (6)$$

但真实气体分子的碰撞截面是随着碰撞对相对速度增大而减小的，为此 Bird 建议了 VHS 模型^[6]。VHS 模型的散射规律同 HS 模型是空间均匀分布的，但它的碰撞截面象逆幂律分子一样是碰撞对相对速度的函数。VHS 模型气体粘性系数为

$$\mu = \frac{15(\pi mk)^{1/2} (4k/m)^\xi T^{1/2+\xi}}{8\Gamma(4-\xi) \sigma_{r,ref} c_{r,ref}^{2\xi}} \quad (7)$$

表 2 常见金属的 VHS 模型碰撞参数

元素	σ (10^{-10}m)	ω
锂	4.562	0.875
钠	4.961	0.815
钾	5.554	0.849
铷	5.846	0.853
铯	6.306	0.862
钪	5.903	0.853
铝	3.948	725.4
钛	5.844	0.849
锌	5.941	0.853
钡	6.358	0.862

樊菁等^[8]根据碱金属蒸气的输运系数的实验测量值确定了逆幂律模型参数 η ，以及 VHS 模型的幂指数 ω 和碰撞截面

$$d_{ref} = \left[\frac{15(mkT_{ref}/\pi)^{0.5}}{2(5-2\omega)(7-2\omega)\mu_{ref}} \right]^{0.5} \quad (8)$$

这里 μ_{ref} 是参考温度 T_{ref} 下的粘性系数。

如表 2，把碱金属蒸气原子的 VHS 参数根据元素周期表外推到其他金属元素，可用于 EBPVD 金属蒸气粒子输运的 DSMC 模拟，计算结果与实验测量对比表明^[1,8,9,10]，这些参数是可信的。

3 三维低密度非平衡金属蒸气射流

图 3 为我们自主开发的 EBPVD 系统^[15]示意图，它有直径为 760mm、高为 850mm 的双层水冷真空腔，三支 e 型电子枪 G1-G3 和蒸发坩埚，同时安装有三套石英膜厚仪 P1-P3，分别用以监测和控制相应的蒸发源蒸发速率和电子枪功率。该 EBPVD 系统还安装有可加热 6 英寸基片的大面积均匀辐射加热器^[16]，加热器正下方基片托安装在由电机带动的旋转机构上。蒸发沉积时，真空室背压一般维持在 10^{-3}Pa 左右。

我们完成了钪钛双源共蒸发沉积实验，实验中钪钛蒸发源的初始温度和数密度分别为 1887K， $3.1 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ 和 2099K， $12.6 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$ ，

具体参数见文献^[17]。采用 VHS 模型描述蒸气原子之间的相互作用，钪和钛蒸气原子的碰撞参数见表 2。DSMC 模拟中将图 3 中的蒸发表面与基片所在的两个平面之间圆柱形真空室的外切长方体空间取为计算区域。

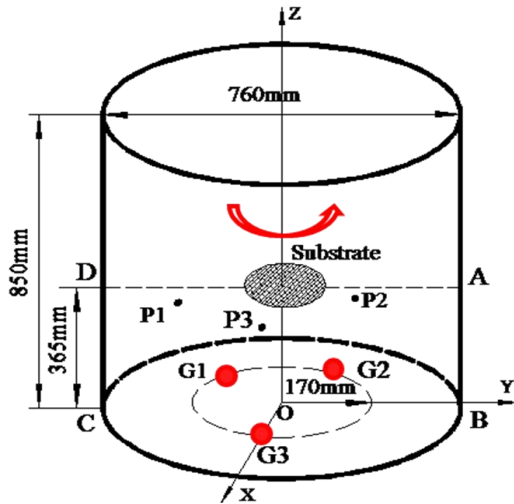


图 3 EB-PVD 系统示意图

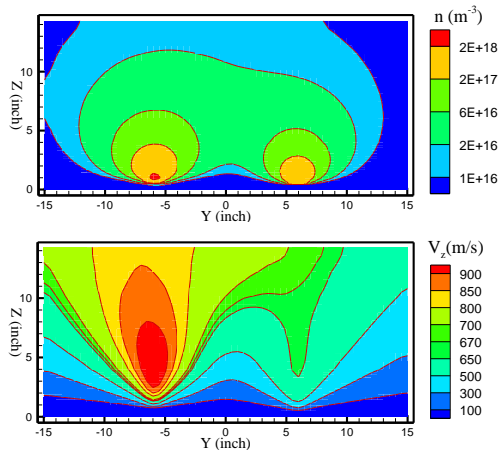


图 4 钪钛共蒸发流场的数密度（上）和速度（下）分布

图 4 给出了 DSMC 计算得到的双蒸发源钪钛蒸气射流场的数密度和 Z 方向速度分布。类似于文献^[8]给出的单源钪蒸发射流场，在真空条件下，蒸气射流迅速膨胀，离开蒸发面向上 1 英寸的距离内，数密度降低约 1~2 个数量级，速度达到约 700m/s；射流在 Z 方向经过充分膨胀后，基片表面的数密度比蒸发表面低 4 个数量级。

图 5 分别比较了 4 英寸钪钛薄膜的厚度和组分分布的计算与实验值。总的来看，

DSMC、余弦律和 RBS 结果平均值相差 3% 左右；12 个台阶仪测点的薄膜厚度平均值与 DSMC 和余弦律计算的平均值相差更小，仅为 2%。组分测量中 RBS 和 ICP-AES 结果符合得非常好，平均误差只有 2%；DSMC 和余弦律结果与两种实验结果也符合得很好，最大差别发生在测点 12（图 5 下），相对误差仅为 5%。

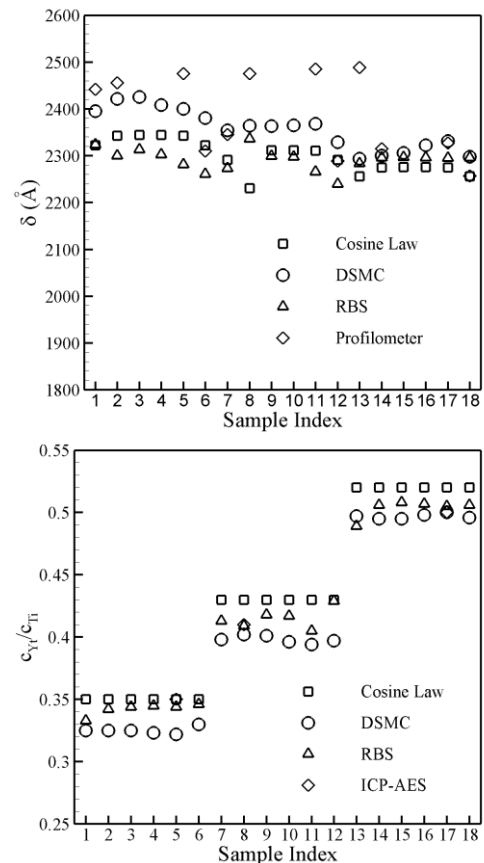


图 5 4 英寸钪钛薄膜的厚度（上）和组分（下）分布的计算与实验值对比

DSMC 方法的计算结果与多种测量方法获得的实验数据符合甚好。DSMC 提供的细致流场既有助于我们了解物理气相沉积工艺中蒸发源表面到基片表面的蒸气粒子输运轨迹的统计规律，也为我们优化大面积、多组分薄膜的沉积工艺提供了经济、快捷的途径。

4 EB-PVD 大面积薄膜的优化工艺

对于 $Kn_e > 0.5$ 的中等或较低蒸发率的蒸发源，蒸气粒子射流满足自由分子流近似的假

设，空间通量由余弦律计算。对于我们的EBPVD系统，在薄膜沉积过程中，若基片匀速旋转运动，则时间 Δt 内基底上面积为 δS 的微元所沉积的蒸气粒子量为

$$\frac{\bar{q}_{A,i}}{q_{s,i}} = \int_0^{\Delta t} \frac{\delta S \cos \phi \cos \psi}{\pi r_i^2} dt, \quad (9)$$

$$\cos \phi = \cos \psi = H/r_i, \quad (10)$$

$$r_i^2 = [R_A \cos(\theta_{A0} + \omega t) - R_i \cos \theta_{i0}]^2 + [(R_A \sin(\theta_{A0} + \omega t) - R_i \sin \theta_{i0})^2 + H^2], \quad (11)$$

其中 R_i 为第 i 个蒸发源中心到圆点 O 的距离， R_A 为面元到圆点 O 正上方基片中心 O' 的距离； θ_i 和 θ_A 分别为蒸发源 i 和面元的初始相位角， ω 为基片旋转角速度。

依次令 $\Delta t = 2\pi/\omega$ ， $\theta = \theta_A + \omega t$ 和 $\vartheta = \theta - \theta_i$ ，对式(8)积分变换，则得

$$\frac{\bar{q}_{A,i}}{q_{s,i}} = \frac{2\delta SH^2}{\pi\omega} \int_0^\pi \frac{d\vartheta}{[R_A^2 + R_i^2 + H^2 - 2R_A R_i \cos \vartheta]^2}. \quad (12)$$

由式(11)可知，蒸发源A沉积到面元的物质与蒸发源和面元的初始相位角无关^[13]，在基片任意一点不同组元的摩尔比均相等，且仅依赖于相应蒸发源的蒸发速率之比。

图6给出了不同基片高度下，3英寸多组分薄膜的无量纲厚度分布。可以看出，随着高度 H 的减小，薄膜边缘与中心的厚度差异越来越小，当 $H = 23\text{cm}$ 时，边缘与中心的差异仅有2%。 H 进一步减小时，薄膜边缘比中心厚，并且差异急剧增大。分析可知，最佳高度依赖于蒸发源所在同心圆的半径。

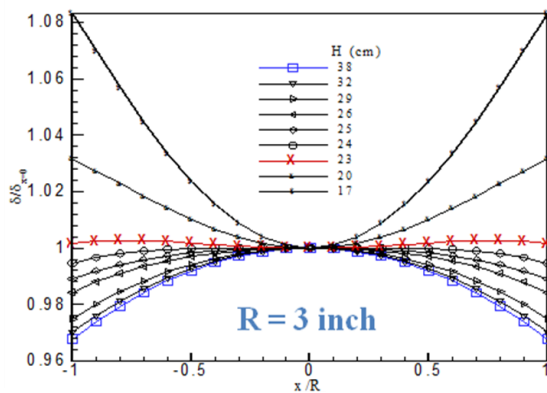


图6 不同基片高度下3英寸多组分薄膜的厚度分布

5 结论

本文对电子束物理气相沉积中的蒸气粒子运输研究进展进行了综述。从经典的真空蒸发粒子运输模型出发，分析了作为余弦律之理论基础的自由分子流假设失效准则。结果表明， $Kn_e = 0.5$ 可以作为失效判据。当薄膜沉积速率较大，自由分子流假设失效时，DSMC是模拟EBPVD蒸气粒子运输的有效方法，其核心是粒子碰撞模型，VHS模型和樊菁等^[8]给出的分子碰撞参数可以精确描述金属蒸气原子的碰撞机制。三维低密度非平衡金属蒸气射流的DSMC模拟表明，该方法可以准确模拟非平衡跨流域蒸气射流相互干扰的微观机理和流动图案。针对大面积多组分薄膜的EBPVD蒸发沉积，给出了一个制备大面积均匀薄膜的优化工艺方案，可以实现薄膜组分和厚度均匀性的精确控制。

对于电子束物理气相沉积大面积多组分功能薄膜制备，本文的结果是实现原子水平薄膜材料设计的一个重要进展。该结果还可以推广到脉冲激光沉积、溅射和分子束外延等物理气相沉积以及金属同位素分离等领域中。

参考文献

- 1 Li S H. Numerical and Experimental Studies on Critical Mechanical Issues in Electron Beam Physical Vapor Deposition. Ph. D Dissertation, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2005. (in Chinese)
- 2 Holland L and Steckelmacher W. The Distribution of Thin Films Condensed on Surfaces by the Vacuum Evaporation Method. *Vacuum*, 1952, 2: 346-364.
- 3 Behrndt K H. Thickness Uniformity on Rotating Substrates. *Trans 10th AVS Nat. Vac. Symp.*, Macmillan, 1963, p379-384.
- 4 Graper E B. Distribution and Apparent Source Geometry of Electron-Beam-Heated Evaporation Sources. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1973, 10(1): 100.
- 5 Powell A, Minson P, Trapaga G and Pal U. Mathematical Modeling of Vapor Plume Focusing in Electron Beam Evaporation. *Metall. Mater. Trans. A*, 2001, 32(8): 1959-1966.
- 6 Bird G A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon Press, Oxford, 1994.
- 7 Shen C. *Rarefied Gas Dynamics: Fundamentals, Simulations and Micro Flows*, Springer, Berlin, 2005.
- 8 Fan J, Boyd I D and Shelton C. Monte Carlo Modeling of Electron Beam Physical Vapor Deposition of Yttrium. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, 18(6): 2937-2945.

- 9 Balakrishnan J, Boyd I D and Braun D G. Monte Carlo Simulation of Vapor Transport in Physical Vapor Deposition of Titanium. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, 18(3): 907-916.
- 10 Hass D D, Marciano Y and Wadley H N G. Physical Vapor Deposition on Cylindrical Substrates. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 185: 283-291.
- 11 Dushman S. *Scientific Foundation of Vacuum Technology*. John Wiley & Sons, New York, 1962.
- 12 Cai C P. *Theoretical and Numerical Studies of Plume Floes in Vacuum Chambers*. Ph. D Dissertation, the University of Michigan, 2005.
- 13 Li S H, Fan J, Shu Y H. A Breakdown Criterion of Free Molecular Flows and an Optimum Analysis of EBPVD. In: Takashi ABE ed. *The 26th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, Kyoto, Japan. July 21-25, 2008.
- 14 Chapman S and Cowling T G. *The Mathematical Theory of Non-Linear Gases*(3rd edition), Cambridge Univ. Press, 1970.
- 15 Fan J, Shu Y H, Liu H L and Li S H. *Electron Beam Physical Vapor Deposition*. IMCAS STR-2005003, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2005. (in Chinese)
- 16 李帅辉, 舒勇华, 唐锦荣, 樊菁. 真空辐射加热基片的温度分布. *力学与实践*, 2006, 28(3): 19-23.
- 17 Li S H, Shu Y H, Fan J. Thickness and Component Distributions of Yttrium-Titanium Alloy Films in Electron-Beam Physical Vapor Deposition. *Science in China Series E*, 2008, 51(9): 1470-1482.

TRANSPORT MODELING OF NONEQUILIBRIUM VAPOR PLUME IN EBPVD

LI Shuaihui FAN Jing SHU Yonghua

(State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100190)

Abstract Electron-beam physical vapor deposition (EBPVD) is an essential way to fabricate modern functional thin films. Transport modeling of nonequilibrium vapor plume in EBPVD is reviewed in this paper. First, a valid condition of the classical cosine law widely used in the engineering context is analyzed. $Kn_e = 0.5$, the local Knudsen number at the evaporation surface, is adopted as a breakdown criterion on the free molecular assumption. As evaporation rates increase, the cosine law will not hold true anymore. The direct simulation Monte Carlo (DSMC) method is a general numerical technique for computation of this kind of low-density, non-equilibrium flows. So the second issue is how to determine collision cross sections for metal vapor atoms used in DSMC method. Afterwards, yttrium and titanium alloy films were prepared using our EBPVD facility on 4-inch mono-crystal silicon wafers. The theoretical and DSMC results are found in excellent agreement with our measurements. The last issue is how to make thin film thickness and molar ratios between components uniformly distribute over a large area, through arranging evaporation source positions properly and rotating the substrate. This can be taken as an indication that a combination of DSMC method with elaborate measurements may be satisfactory for predicting and designing accurately the transport process of EBPVD at the atomic level.

Key words electron-beam physical vapor deposition (EBPVD), transport modeling of nonequilibrium vapor plume in vacuum, breakdown criterion of free molecular flow, VHS model, the direct simulation Monte Carlo (DSMC) method, fabrication techniques of large-area uniform thin film