

离子镀膜的原理

离子镀膜术语被应用于原子膜的淀积过程,在这种过程,基片在膜层形成之前与形成之中是遭受高能离子流而足够产生明显的溅射。从附着力观点。离子镀膜得到下列的主要优点:(1)能溅射清洗表面并直到膜层开始形成时保持其“清洁”,(2)供给基底表面的高能流能在其表面不用加热体就可给于高表面温度,因此增强了扩散,化学反应等等;与(3)由于导致高缺陷集中,在物理上使膜与基片材料混合与影响淀积膜的核晶过程和生长过程,改变了表面和界面结构。离子镀膜对在某些系统所得到的好附着力特别有效,而普通的淀积技术在那方面得到差的结果。在离子镀膜过程中发现到的另一种效果是淀积膜材料的很大的“投掷能”(throwing power),本文评述离子镀膜的基本概念,同时讨论特有淀积过程的问题。将介绍一些典型的应用。

绪 言

离子镀膜是一种应用于原子膜淀积过程的普通术语,在这种过程,基片表面形成之前与形成之中,是遭受高能离子流而足够产生的溅射^[1-3]。除基片作成一个大高压溅射阴极之外,离子镀膜通常是在惰性气体中进行,类似溅射淀积。基片在膜材料淀积之前是遭受惰性气体离子轰击而足够清除表面污染和阻挡层(溅射净化)。在基片表面溅射洗净之后,在没有中断离子轰击下,开始膜层的淀积。对于要形成的膜来说,淀积的速率必须超过溅射速率。在界面区形成之后离子轰击可以继续或者可以不继续下去。

离子镀膜最常用来提供膜与表面之间的好附着力。从附着力观点出发,从离子镀膜过程得到的主要优点有:(1)能溅射洗净表面并直到膜开始形成保持其“干净”;(2)对基片表面提供高能流量(给出高表面温度),因此在不要加热体下增强了扩散与化学反应等等;与(3)由于导致高缺陷的集中,在物理上使膜与基片材料混合与影响淀积膜的核晶过程和生长过程而改变表面和界面结构。

附着力是一种肉眼可见的,它依赖于三种因素:(1)穿过界面区的键能,(2)界面

区的类型(包括内在应力的总值和分配),与(3)导致故障的碎裂机理^[4]。在金属—金属系中界面区的最理想类型是扩散或者“似扩散”^[4]区,该区是分配的内外应力明显区。对于陶瓷—金属系来说,界面反应区通常是理想的^[5,6]。在薄膜工艺上,这类型的界面区通常是通过在淀积中与淀积之后系统的加热或通过采用能与膜和基片材料两者相互作用的媒介质材料来促进形成^[7]。通常,界面形成的主要方面是净化,因为污染和阻挡层可以防止扩散和内部接触。

看来溅射净化是在真空环境内用得到原子净化金属表面的最有效技术。与溅射净化相结合的高能离子轰击破坏表面结构并导致缺陷的高度集中。溅射净化通常是在惰性气体中进行,相对地排除污染的气体。监视金属表面的溅射净化的一种方法是控制随气压而变的直流感电中的电流,与放电电压保持常数。因为放电电流部分是由被轰击表面所发射的二次电子组成的,所以放电电流对表面条件是敏感的。通常金属氧化物具有比金属高的二次电子发射系数,那么,当金属不受氧化物污染的时候,放电电流降低。图1示出在不同气压下钽表面离子轰击随时间的效应^[9]。平衡值是至少能得到重复性的进行净化表面的值。因此,放电电流的特性同

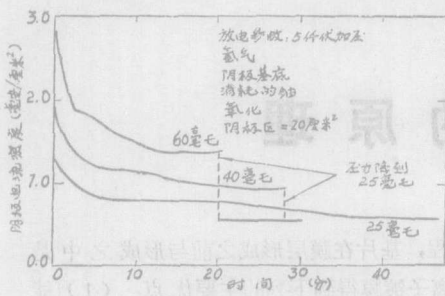


图1 在不同压力下作为阴极电流函数轴的溅射净化

时是反应气体在系统中可以用作控制溅射净化金属操作的分压力。

在陶瓷表面的气体放电净化方面，陶瓷表面可以用高射频电压在它表面溅射净化和加速高能离子在它表面溅射净化，或者在它表面可以利用在整个器壁套内的离子加速，进行“离子清洗”。离子清洗应用低能离子轰击，它不产生明显溅射，而放出弱结合力的污染材料。对于氧化物陶瓷来说，可以应用氧气放电有利，因为它将碳氢污染物形成CO而挥发的。

拿有机物来说，将它曝露于气体放电中能给出比较可结合的表面(Casing 技术^[12])，它可能是来自等离子体的紫外辐射是一种主要原因。等离子体的处理引起表面特性的变化，例如润湿角，它可能是由于在表面上形成了基团。有机物也可以用基准电位在它表面来溅射净化。

通常，净化是作为和膜层淀积相反的加工步骤。因为净化表面是非常活泼的，并且在相对瞬时间内能再污染，所以必须常常采用专门预防办法(例如超高真空技术)，以便保持净化的表面。这些技术往往在工业上的加工是不适应的。在离子镀膜程序中净化是淀积程序的一个部分。

在净化表面上化学反应和扩散的速率决定于温度和缺陷的结构^[14]。在离子轰击的期间大部分离子能量如同离子停留在表面区内一样以热的形式放出。这意味着，基底的主体可以保持在低温，而表面可以是很热(决

定于系统的热传性能)。局部加热同时由于离子轰击形成的高缺陷集中可以给出比单独加热高几个数量级的扩散速率。此外，高缺陷集中可容许扩散和在系统中混合(在那里大概没有溶解)。

在离子镀膜过程中，膜材料的原子被注入到气体放电中。图2是在离子镀膜期间内可发生的程序示意图。在溅射净化部分程序中基底起溅射阴极的作用，在那里一些气体原子(G°)被电子-原子碰撞而电离，并且加速穿过阴极的暗区到基底表面。通过电荷

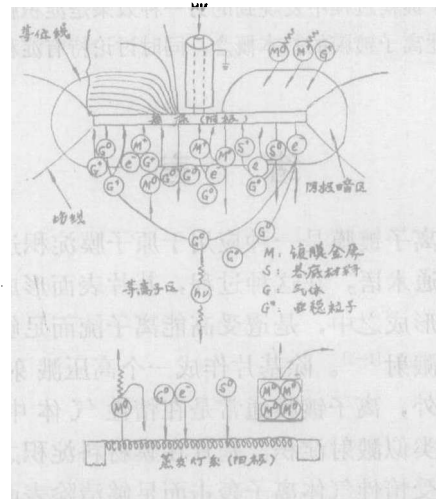


图2 在离子镀膜环境下能出现的过程

交换程序，许多这种离子变成高能中子。高能粒子(原子或离子)可以混入表面或者被中和，并且作为高能中子或亚稳(G^*)粒子反映出来。此外，高能粒子产生二次电子发射(e^{-1})和表面材料的溅射(S°)，论述可以散射回到基底，由电子或亚稳粒子的碰撞而电离，并且加速回到基底，或者被淀积在系统的其他部分上。基底表面也容易受到来自放电的等离子区的相当高的紫外辐射流($h\nu$)的影响，这种放电可产生能影响绝缘表面上淀积膜的核晶过程的电荷中心。

当膜的原子被射入放电中的时候，如同从一个电阻加热丝中便产生原子。它们可以(1)被散射回到加热源，(2)被散射到系统的其它部分(3)被电子-原子碰撞而电

离, (4) 被亚稳原子碰撞而电离 (Penning 电离) 或者 (5) 与在汽相中其它膜原子碰撞到细粒上并成核 (汽蒸发)。汽相或核的粒子是很细的 (~ 100 埃) 并且明显地呈现出等离子区, 薄膜离子朝向基底将不是占优势因为等离子区的电场梯度是低的。直到它们扩展到场梯度变大的暗区边缘前, 但是在直流气体放电中有某种“泵”的作用^[17]。如果分子类被导入放电中, 它可以被分离和电离, 因此形成更大的反应粒子。例如, 碳氢化合物可作为碳源。

当膜原子和离子开始淀积的时候, (1) 一些有力的粒子渗入到基底表面, (2) 一些粒子被溅射又反散射到基底, (3) 一些粒子被溅射到系统的其它部分而损失, 和 (4) 一些粒子保留到薄膜开始形成。

在这种过程中有许多问题没搞清楚。它们包含 (1) 电离多少比率的膜原子? (2) 亚稳的密度是多少并当膜原子进行放电时它是如何变化? (3) 撞击在基底面上的膜分子的能量是多少? 在最大多数情况下, 高能膜离子和原子通量 (flux) 将比低能膜原子通量小得多, 故在通常情况下高能分子的通量不被认为是重要的。在电离是可观的或者溅射是大量的特殊情况下, 高能分子通量对产生良好的附着力来说是重要的。对一些容易电离的材料来说 (例如铬或钛)。在没有惰性气体的蒸汽中只采用金属原子和离子, 放电可能继续下去, 但是放电往往难于稳定。电离也可以通过设计蒸汽源来提高, 以便增大电子原子的撞击^[18]或者采用气体混合物来增大放电中亚稳原子的密度。纯离子束也可被采用^[19], 但这是一种比通常要求的较精细的程序。在这种情况下离子能量必须保持低一点或者溅射速度将比淀积速度大。

看来, 离子轰击影响在表面上膜的核晶过程和成长^[20]。一般说来, 发觉到, 当在离子轰击的条件下比当在真空蒸发淀积的核晶密度是增大的而在低厚度时膜层变的。看来在薄膜的核晶过程和最后晶核成形的基底的带

电是重要因素^[21]。本文推荐, 在膜对基底表面的吸附性方面 (在那里没有广大的相互作用区) 核晶密度和晶核成形是重要的因素^[4]。

没有很广泛研究过的区域是离子轰击对生长膜形态的影响。看来, 对淀积耐熔金属来说, 在溅射淀积时离子轰击能使正常的柱状形态变到较密的各向同性的结构^[22]。这种离子轰击同样说明是影响电子束淀积膜的结构, 在那里在融化池上是明显地电离^[22, 23]。在镀膜形态, 淀积速度和离子轰击之间大概有一种复杂相互关系。本文指出, 高能分子的淀积能使在低温时外延膜的生长和例外相的生长^[24]。

本文指出, 在气体放电时以及在淀积时溅射。膜粒子的散射与雾沫对淀积膜材料给出一种很高的“投掷能”。这意味着, 借助几种源使复合表面得到更均匀厚度的膜层。通常这种效应在镀复杂形状时是有效的, 但是在有不需要镀膜的面积时就存在困难。

技 术

图 3 示出简单的离子镀膜装置。这个系统由能达到足以降低剩余气体达到正常的 10^{-7} 千级范围的真空度的真空系统来连续抽真空。把要镀膜的表面作成二极管型的

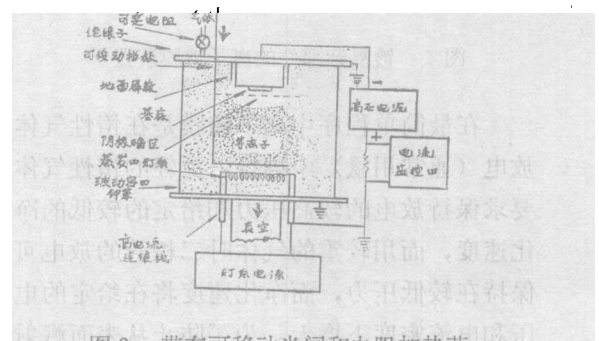


图 3 带有可移动光闸和电阻加热蒸发器的简单离子镀膜装置

直流气体放电的阴极, 而高压电线元件细心地加以屏蔽以防止当在进行镀膜过程中金属

淀积在绝缘体上。放电电路的阳极连接到金属淀积源—在这种情况下即电阻加热蒸发灯丝。具有高压电抗的高压电源(正如通常用于溅射)用在离子镀膜上。与高压电路串联的电阻器和记录器用来监控放电电流。气体入口经过可变栅漏(针阀),而系统的压力是用可变的量规监控。

在典型操作时,元件预先净化而后放到真空系统。然后真空系统被抽到最后的压力 5×10^{-7} 托,而后将蒸发物预先溶化。其次,系统充氩气达到压力为10—50mTorr。直流气体放电在2—5千伏和0.5毫安/厘米²阴极基底的电流密度就被建立。然后元件溅射净化一段时间(决定于材料和表面的条件)。在净化部分工序结束时蒸发器灯丝的温度慢慢上升到材料开始蒸发的温度,让材料淀积在基底上。然后打开源和基底之间的挡板。重要步骤是在离子轰击时形成表面一镀膜的中层。在形成中间层的区域之后可把系统抽空,而用真空蒸发法增大膜厚。

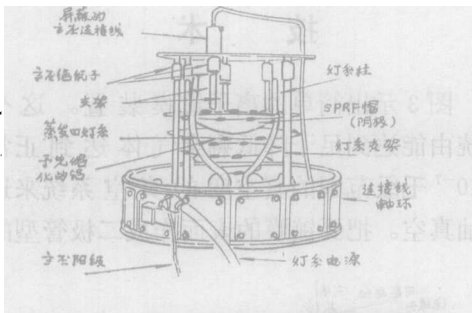


图4 镀复杂部件的离子镀膜装置^[27]

在最简单程序中离子镀膜是在惰性气体放电(通常用氩)中进行。更轻的惰性气体要求保持放电的较高压力和给定的较低的净化速度,而用较重的气体时二极管的放电可保持在较低压力,而净化速度将在给定的电压和电流密度下增大。为了防止从表面溅射出来的污垢物不再污染元件,采用连续抽空系统是重要的。

在最简单的情况下元件直接被接到高压导线。在其它情况下元件是用可被冷却或被

加热的座来固定。把地面屏蔽放在以小于阴极暗空间宽带的间隔阴极周围。这种屏蔽边缘要能使离子轰击到要镀膜的表面。必须注意防止地线屏蔽遮盖了离子轰击基底表面的一部份。高压线必须好好地屏蔽,以防止膜材料在淀积期间内淀积在绝缘体上而产生短路。图4示出复杂元件镀膜装置^[27]。在这种情况下,元件不冷却就自由地悬挂着,同时铝源预先溶化,适当地用钨丝圈把铝珠固定在成股的钨丝上。

图5示出供给蒸汽淀积的各种方法。每种技术有其优点、缺点和用途。采用金属气态或碳氢化合物作为蒸汽源的技术相当于化学蒸汽淀积,曾被叫做“化学离子镀膜”^[28]。

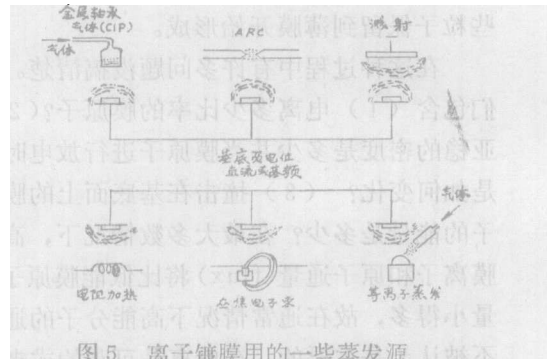


图5 离子镀膜用的一些蒸发源

电子束加热技术提供容易淀积耐熔材料和大量材料的能力。通常,当采用溅射靶提供膜材料的时候,连续地降低基底上的电位是必须的,因此在某个点淀积的速度变得比排除的速度大。当淀积一种容易溅射材料(例如金)的时候,这是特别正确。当采用溅射靶作为蒸汽源的时候,过程很近似偏压溅射,除了通常离子镀膜的电位是大得多并且处置对象是差有差别。在偏压溅射时基本目的是用较低能量的离子轰击生长的膜,而产生污染物解吸和膜料的淀积。因而生成很纯的淀积膜^[30]。有时,在偏压溅射中,正偏压被用到中间层区域初始形成时期内的薄膜上,可看到,如果污染气体从中间层排除出去,那么氧化物基底的附着力也许是差些。在某种情况下特别离子源形成成为淀积供给金属离

子束。急骤蒸发也是用作合金淀积源^[31]，而等离子源用来蒸发和局部电离膜材料^[32]。

在大部分情况下用于金属基底的电位应当是几千伏，电流密度应是每平方米零点几毫安，以便有一种好的溅射净化速度。基底电位可以是直流或射频。平常，直流用于导电面并采用独立的电源。射频电位可以同于导电面与绝缘面。通过调整基底对于地面和等离子来产生一百伏的负射频基底电位。较高的电位要求独立的电源。

当在离子镀膜过程中把基底作成一个大电压阴极的时候，几何效应产生一些最重大的问题。图 6 示出碰到的复杂几何学以及当时采用掩模的一些问题方面。在基底附近

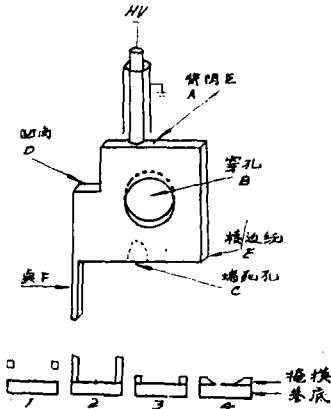


图 6 由于几何效应引起的一些离子镀膜问题范围

(A 区) 存在的地面屏蔽可以引起场的畸变并使部分基底免受离子轰击，给出较差的溅射净化。通孔的闭式孔洞和凹角 (区 B, C, D) 可以提供低场区，在那里基本上捕获二次电子，提供高等离子密度的集中区，因此产生局部加热和防止有效的溅射净化。凹角和边缘 (区 E) 是高场区，在那里得到高溅射速度。这可防止这些区形成厚涂层或可以产生厉害的基底腐蚀。几个点 (区域 F) 或其它高表面至体积几何性质，可以由于差的热传递特性而变成过热。差点的配件或厚的掩模 (1, 2, 3) 起的作用很像孔洞，产生电

子捕获、高等离子密度，和加热，掩模应当渐渐变细，如图 6 (4) 所示，以便这种效应达到最小。同样，作掩模的材料也许污染涂层。如果这是一个问题，掩模可以用淀积过的材料作成或者镀膜。

用 途

离子镀膜的用途主要是在三方面：(1) 附着 (2) 保护，(3) 电接触。表 1 总结几种已被应用的膜—基底耦合。

附着方面，是属于胶合膜或电淀积的膜和润滑膜的范畴。保护膜为基底材料提供或物理法或腐蚀法所制成的保护膜。电接触膜层已经作成金属和半导体器件，钽用在不锈钢上作催化剂。

在作防钎腐蚀的铝涂层时，在中间层区域内形成的 Al-U 金属间似乎提供防护机理。对在镀铜合金上的金来说在膜淀积时期内扩散显然产生一层无小孔的涂层，这涂层提供好的电接触性能。通过含 CdS 的冷—手指式的底座来限制晶体面上加热并避免电极材料过度扩散到大块晶体上。耐熔材料的铜闪光允许用标准的电镀技术熔接各种金属的较厚涂层。

用化学离子镀膜来制成金属—碳材料的低二次发射涂层说明复合材料从蒸发源中的淀积。在这种情况下碳是从碳氢化合物气体 (C_2H_2) 的分解得到的，在用“连续反溅射”在硅上形成 Pt Si 技术，是将过量的白金在淀积时通过溅射消除，在中间层区域剩下的只形成 PtS。文献 39 给出有关离子镀膜程序的较完整的文献目录。

摘 要

不管希望如何明确离子镀膜程序，存在着通过表面受离子轰击形成理想的中间层的事实，在中间层形成之前与形成期间内都保留着有效概念。这种技术的应用必须根据每

表1 膜-基底偶合

腐蚀保护	连接附着力	电接触
Al, Cr, Au-U	Al, Ag-Be	Au-Be/cu
Cr, Cd, Al	Cu, Au, Ag-w	Au-TaN, Ta
Au-钢	MoTaNb	Cr
不锈钢	Ni, Au-Ti	Au Ag-AlMo
Al-Ti	Cu, So, Al, Ti, Nb	AlIn/Ga-CdS
Cr-Mo	Cr-铁氧化物	Al, Cu, Cr-Si, Ge
	Al, Cu-石榴石	Pt Si-Si
	Pd-不锈钢	

种应用来评价,但是,因为它通常需要不是与在任何溅射/蒸发实验室中可找到的不同的设备,它是一种容易得到的技术。特殊用途(例如化学的离子镀膜)需要一些在化学蒸发淀积实验室里大概找不到的设备。离子镀膜技术用来淀积金属、合金、并在金属、绝缘体和有机基底(尺寸范围从大的反应器部件到小的螺钉和轴承)上进行化合。在许多情况下同较普通的淀积技术作比较这种技术给予得出优良的结果。因此,它应当考虑到在任何膜基底上的应用,在那个系统中附着力、防腐蚀或电接触是个问题。

为了熟识离子镀膜的程序将要求比我们现在掌握的更详细的有关气体放电物理学知识和中间层形成的原理。当获得这种知识并改进技术,便期望着,这种技术的更完善的应用将到来。

当淀积化合物,合金和玻璃的时候,便集中注意应用这种技术。在淀积膜过程中的

继续离子轰击情况下基本上可改变淀积物的成份和性能。如果遇到这些问题,便好好地限制离子镀膜去形成中间层区域,并用一些其它的方法来建立淀积膜层。

译自“Journal of Vacuum Science and Technology” Vol 10.1973No1 P.47

(施评治译 林开华校)