

真空镀膜技术的现状及发展

王银川

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 本文介绍了真空下各种镀膜技术的基本概念,讨论了各种镀膜装置的镀膜方式、特点和应用及真空镀膜技术的发展现状及趋势。

关键词 真空镀膜技术 物理气相沉积法 真空蒸发 溅射镀膜 离子镀膜

薄膜是一种物质形态,它所使用的膜材料非常广泛,可以是单质元素或化合物,也可以是无机材料或有机材料。薄膜与块状物质一样,可以是单晶态的、多晶态的或非晶态的。近年来功能材料薄膜和复合薄膜也有很大发展。镀膜技术及薄膜产品在工业上的应用非常广泛,尤其是在电子材料与元器件工业领域中占有极其重要的地位。

制膜(或镀膜)方法¹可以分为气相生成法、氧化法、离子注入法、扩散法、电镀法、涂布法、液相生长法等。气相生成法又可以分为物理气相沉积法²(Physical Vapor Deposition,简称PVD法)、化学气相沉积法³(Chemical Vapor Deposition,简称CVD法)和放电聚合法等。本文主要介绍物理气相沉积法真空镀膜技术(由于这种方法基本上都是处于真空环境下进行的,因此称它们为真空镀膜技术)。

真空蒸发、溅射镀膜和离子镀等通常称为物理气相沉积法,是基本的薄膜制备技术。它们都要求淀积薄膜的空间要有一定的真空度。所以,真空技术是薄膜制作技术的基础,获得并保持所需的真空环境,是镀膜的必要条件。

真空系统的种类繁多。在实际工作中,必须根据自己的工作重点进行选择。典型的真空系统应包括:获得真空的设备(真空泵)、待抽空的容器(真空室)、测量真空的器具(真空计)以及必要的管道、阀门和其他附属设备。本文侧重于介绍真空镀膜中与蒸发材料直接有关的装置、技术,不打算对真空系统进行详细介绍。

1 真空蒸发镀膜法^{2,4}

真空蒸发镀膜法(简称真空蒸镀)是在真空室中,加热蒸发容器中待形成薄膜的原材料,使其原子或分子从表面气化逸出,形成蒸气流,入射到固

体(称为衬底或基片)表面,凝结形成固态薄膜的方法。

蒸发源是蒸发装置的关键部件,根据蒸发源不同,真空蒸发镀膜法又可以分为下列几种:

1.1 电阻蒸发源蒸镀法

采用钽、钼、钨等高熔点金属,做成适当形状的蒸发源,其上装入待蒸发材料,让电流通过,对蒸发材料进行直接加热蒸发,或者把待蒸发材料放入 Al_2O_3 、BeO等坩埚中进行间接加热蒸发,这就是电阻加热蒸发法。

利用电阻加热器加热蒸发的镀膜机构造简单、造价便宜、使用可靠,可用于熔点不太高的材料的蒸发镀膜,尤其适用于对膜层质量要求不太高的大批量的生产中。迄今为止,在镀铝制镜的生产中仍然大量使用着电阻加热蒸发的工艺。

电阻加热方式的缺点是:加热所能达到的最高温度有限,加热器的寿命也较短。近年来,为了提高加热器的寿命,国内外已采用寿命较长的氮化硼合成的导电陶瓷材料作为加热器。据日本专利⁵报道,可采用20%~30%的氮化硼和能与其相熔的耐火材料所组成的材料来制造坩埚,并在表面涂上一层含62%~82%的锆,其余为锆硅合金材料。

1.2 电子束蒸发源蒸镀法

将蒸发材料放入水冷铜坩埚中,直接利用电子束加热,使蒸发材料气化蒸发后凝结在基板表面成膜,是真空蒸发镀膜技术中的一种重要的加热方法和发展方向。电子束蒸发克服了一般电阻加热蒸发的许多缺点,特别适合制作熔点薄膜材料和高纯薄膜材料。

依靠电子束轰击蒸发的真空蒸镀技术,根据电子束蒸发源的型式不同,又可分为环形枪、直枪(皮尔斯枪)、e型枪和空心阴极电子枪等几种。

环形枪是由环型的阴极来发射电子束,经聚焦和偏转后打在坩埚内使金属材料蒸发。它的结构较简单,但是功率和效率都不高,基本上只是一种实验室用的设备,目前在生产型的装置中已经不再使用。

直枪是一种轴对称的直线加速枪,电子从灯丝阴极发射、聚成细束,经阳极加速后打在坩埚中使镀膜材料融化和蒸发。直枪的功率从几百瓦至几百千瓦的都有,有的可用于真空蒸发、有的可用于真空冶炼。直枪的缺点是蒸镀的材料会污染枪体结构,给运行的稳定性带来困难,同时发射灯丝上逸出的钠离子等也会引起膜层的沾污。最近由西德 Leybod-Heraeus 公司研究,在电子束的出口处设置偏转磁场,并在灯丝部位制成一套独立的抽气系统而做成直枪的改进型式,不但彻底改变了灯丝对膜的污染,而且还有利于提高枪的寿命。

e 型电子枪,即 270℃ 偏转的电子枪克服了直枪的缺点,是目前用得较多的电子束蒸发源之一。e 型电子枪可以产生很高的功率密度,能熔化高熔点的金属,产生的蒸发粒子能量高,使膜层和基底结合牢固,成膜的质量较好。缺点是电子枪要求较高的真空度,并需要使用负高压,真空室内要求有差压板,这些造成了设备结构复杂,安全性差,不易维护,造价也较高。

空心阴极电子枪是利用低电压、大电流的空心阴极放电产生的等离子电子束作为加热源。空心阴极电子枪用空心的钽管作为阴极,坩埚作为阳极,钽管附近装有辅助阳极。利用空心阴极电子枪蒸镀时,产生的蒸发粒子能量高、离化率也高,因此,成膜质量好。空心阴极电子枪对真空室的真空度要求比 e 型电子枪低,而且是使用低电压工作,相对来说,设备较简单和安全,造价也低。目前,在我国 e 型电子枪和空心阴极电子枪都已成功地应用于蒸镀及离子镀的设备中。枪的功率可达 10 几千瓦,已经为机械、电子等工业镀出了各种薄膜。

电子束蒸发源的优点为:1)电子束轰击热源的束流密度高,能获得远比电阻加热源更大的能量密度。可在一个不太小的面积上达到 $10^4 \sim 10^9 \text{W/cm}^2$ 的功率密度,因此可以使高熔点(可高达 3000℃ 以上)材料蒸发,并且能有较高的蒸发速度;2)由于被蒸发材料是置于水冷坩埚内,因而可避免容器材料的蒸发,以及容器材料与蒸镀材

料之间的反应,这对提高镀膜的纯度极为重要;3)热量可直接加到蒸镀材料的表面,因而热效率高,热传导和热辐射的损失少。

1.3 高频感应蒸发源蒸镀法

高频感应蒸发源是将装有蒸发材料的石墨或陶瓷坩埚放在水冷的高频螺旋线圈中央,使蒸发材料在高频带内磁场的感应下产生强大的涡流损失和磁滞损失(对铁磁体),致使蒸发材料升温,直至气化蒸发。膜材的体积越小,感应的频率就越高。在钢带上连续真空镀铝的大型设备中,高频感应加热蒸镀工艺已经取得了令人满意的结果。

高频感应蒸发源的特点是:1)蒸发速率大,可比电阻蒸发源大 10 倍左右;2)蒸发源的温度均匀稳定,不易产生飞溅现象;3)蒸发材料是金属时,蒸发材料可产生热量。所以,坩埚可选用和蒸发材料反应最小的材料;4)蒸发源一次装料,无需送料机构,温度控制比较容易,操作比较简单。它的缺点是:1)必须采用抗热震性好、高温化学性能稳定的氮化硼坩埚;2)蒸发装置必须屏蔽,并需要较复杂和昂贵的高频发生器;3)如果线圈附近的压强超过 10^{-2}Pa ,高频场就会使残余气体电离,使功耗增大。

1.4 激光束蒸发源蒸镀法

采用激光束蒸发源的蒸镀技术是一种理想的薄膜制备方法。这是由于激光器是可以安装在真空室之外,这样不但简化了真空室内部的空间布置,减少了加热源的放气,而且还可完全避免了蒸发器对被镀材料的污染,达到了膜层纯洁的目的。此外,激光加热可以达到极高的温度,利用激光束加热能够对某些合金或化合物进行“闪光蒸发”。这对于保证膜的成分,防止膜的分馏或分解也是极其有用的。但是,由于制作大功率连续式激光器的成本较高,所以它的应用范围有一定的限制,目前尚不能在工业中广泛应用。

2 溅射镀膜^{3,4,6}

1842 年格罗夫(Grove)在实验室中发现了阴极溅射现象。他是在研究电子管的阴极腐蚀问题时发现阴极材料会迁移到真空管壁上面去的现象。从 1870 年开始,就已经将溅射原理应用于薄膜的制备,但是,在过去的 100 多年中溅射工艺的发展很缓慢。1940 年以后,发现了溅射膜层具有极优良的性能,同时改善溅射装置、提高溅射速率的各种

新工艺相继出现并到达实用化的程度,这才使溅射技术迅速地发展,并在工业上广泛地应用。

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。射出的粒子大多呈原子状态,通常称为溅射原子。用于轰击靶的荷能粒子可以是电子、离子或中性粒子,因为离子在电场下易于加速并获得所需动能,因此大多采用离子作为轰击粒子。该粒子又称入射离子。由于直接实现溅射的机构是离子,所以这种镀膜技术又称为离子溅射镀膜或淀积。

溅射镀膜的方式很多,比较具有代表性的方法有:1)直流二极溅射。构造简单,在大面积基板上可制取均匀薄膜,放电电流随压强和电压的改变而变化;2)三极或四极溅射。可实现低气压、低电压溅射,可独立控制放电电流和轰击靶的离子能量。可控制靶电流,也可进行射频溅射;3)磁控溅射(或高速、低温溅射)。在与靶表面平行的方向上施加磁场,利用电场与磁场正交的磁控管原理,减少电子对基板的轰击,实现高速低温溅射;4)对向靶溅射。两个靶对向放置,在垂直于靶的表面方向加磁场,可以对磁性材料等进行高速低温溅射;5)射频溅射。为制取绝缘薄膜,如 SiO_2 、 Al_2O_3 、玻璃膜等而研制,也可溅射金属;6)反应溅射。可制作阴极物质的化合物薄膜,如, TiN 、 SiC 、 AlN 、 Al_2O_3 等;7)偏压溅射。镀膜过程中同时清除基片上轻质量的带电粒子,从而使基板中不含有不纯气体(残留 H_2O 、 N_2 等);8)非对称交流溅射。在振幅大的半周期内对靶进行溅射,在振幅小的半周期内对基片进行离子轰击,清除吸附的气体,以获得高纯薄膜;9)离子束溅射。在高真空下,利用离子束溅射镀膜,是非等离子体状态下的成膜过程。靶接地电位也可;10)吸气溅射。利用对溅射粒子的吸气作用,除去不纯物气体,能获得纯度高的薄膜。

3 离子镀膜^{2,4,6,7}

离子镀膜技术(简称离子镀)是美国 Sandia 公司的 D.M. Mattox⁸ 于 1963 年首先提出来的。是在真空蒸发和真空溅射技术基础上发展起来的一种新的镀膜技术。离子镀的英文全称 Ion Plating,简称 IP。它是在真空条件下,应用气体放电实现镀膜的,即在真空室中使气体或蒸发物质电离,在气体离子或被蒸发物质离子的轰击下,同时将蒸发物或其反应产物蒸镀在基片上。1972 年, Bunshah 提出了在真空放电蒸镀时,导入反应气体生成化合物的方法,即(活性反应蒸镀法)(Activated Re-

active Evaporation 一般简称 ARE 法)。与此同时,在离子镀时代替氩气导入一部分反应气体生成化合物薄膜,形成了反应性离子镀法(简称 RIP 法)等等。

根据不同膜材的气化方式和离化方式,可构成不同类型的离子镀膜方式。膜材的气化方式有:电阻加热、电子束加热、等离子电子束加热、高频感应加热、阴极弧光放电加热等。气体分子或原子的离化和激活方式有:辉光放电型、电子束型、热电子型、等离子电子束型、多弧型及高真空电弧放电型,以及各种形式的离子源等。不同的蒸发源与不同的电离或激发方式可以有多种不同的组合。目前比较常用的组合方式有:1)直流二极型(DC IP)。利用电阻或电子束加热使膜材气化;被镀基体做为阴极,利用高电压直流辉光放电将充入的气体 Ar(也可充少量反应气体)离化。这种方法的特点是:基板温升大、绕射性好、附着性好,膜结构及形貌差,若用电子束加热必须用差压板;可用于镀耐蚀润滑机械制品。2)多阴极型。利用电阻或电子束加热使膜材气化;依靠热电子、阴极发射的电子及辉光放电使充入的真空惰性气体或反应气体离化。这种方法的特点是:基板温升小,有时需要对基板加热;可用于镀精密机械制品、电子器件装饰品。3)活性反应蒸镀法(ARE)。利用电子束加热使膜材气化;依靠正偏置探极和电子束间的低压等离子体辉光放电或二次电子使充入的 O_2 、 N_2 、 C_2H_2 、 CH_4 等反应气体离化。这种方法的特点是:基板温升小,要对基板加热,蒸镀效率高,能获得 Al_2O_3 、 TiN 、 TiC 等薄膜;可用于镀机械制品、电子器件、装饰品。4)空心阴极离子镀(HCD)。利用等离子电子束加热使膜材气化;依靠低压大电流的电子束碰撞使充入的气体 Ar 或其它惰性气体、反应气体离化。这种方法的特点是:基板温升小,要对基板加热,离化率高,电子束斑较大,能镀金属膜、介质膜、化合物膜;可用于镀装饰镀层、耐膜镀层、机械制品。5)射频离子镀(RF IP)。利用电阻或电子束加热使膜材气化;依靠射频等离子体放电(13.56MHz)使充入的真空 Ar 及其它惰性气体、反应气体 O_2 、 N_2 、 C_2H_2 、 CH_4 等离化。这种方法的特点是:基板温升小,不纯气体少,成膜好,适合镀化合物膜。但匹配较困难。可应用于镀光学、半导体器件、装饰品、汽车零件等。6)增强 ARE 型。利用电子束进行加热;充入 Ar、其它惰性气体、反应气体 O_2 、 N_2 、 C_2H_2 、 CH_4 等;离化方式:探极除吸引电子束的一次电子、二次电子外,增强极发出的低能电子也可促进气体离化。

这种方法的特点是:基板温升小,要对基板加热;可用于镀机械制品、电子器件、装饰品。7) 低压等离子体离子镀(LPPD)。利用电子束进行加热;依靠等离子体使充入的惰性气体、反应气体离化。这种方法的特点是:基板温升小,要对基板加热,结构简单,能获得 Al_2O_3 、TiN、TiC 等离子化合物镀层;可用于镀机械制品、电子器件、装饰品。8) 电场蒸发。利用电子束进行加热;依靠电子束形成的金属等离子体进行离化。这种方法的特点是:基板温升小,要对基板加热,带电场的真空蒸镀,镀层质量好;可用于镀电子器件、音响器件。9) 感应离子加热镀。利用高频感应进行加热;依靠感应漏磁进行离化。这种方法的特点是:基板温升小,能获得化合物镀层;可用于机械制品、电子器件、装饰品。10) 集团离子束镀。利用电阻加热,从坩埚中喷出集团状蒸发颗粒。依靠电子发射或从灯丝发出电子的碰撞作用进行离化。这种方法的特点是:基板温升小,即能镀纯金属膜又能直接镀化合物膜,如 ZnO 等;可用于镀电子器件、音响器件。11) 多弧离子镀。利用阴极弧光进行加热;依靠蒸发原子束的定向运动使反应气体(或真空)离化。这种方法的特点是:基板温升较大,离化率高,沉积速率大;可用于镀机械制品、刀具、模具。

4 真空镀膜技术的发展趋势

科技发展愈来愈快,信息高速公路、数字地球等新概念的提出,影响和带动了全球高科技的发展。目前,生命科学、环保科技、材料科学和纳米科技是高科技重点研究的领域;纳米科技中又以纳米电子学为优先研究领域。

目前计算机和信息技术的基础是超大规模集成电路;但下个世纪的基本元件将是纳米电子集成电路。它是微电子器件的下一代,有自己的理论、技术和材料^{9,10}。现有微电子器件的主要材料是极纯的硅、锗和镓砷等晶体半导体。纳米电子器件有可能是以有机或有机/无机复合晶体薄膜为主要原料,要求纯度更高,结构更完善。真空制

备的清洁环境,有希望加工组装出纳米电子器件所要求的结构^{11,12,13,14}。另据文献报道^{15,16},利用真空镀膜技术可以制备出纳米电子器件进行组装所要求的平整基底。

总之,表面和薄膜科学、微电子器件及纳米技术等迅速发展,将使仪器开发和监测方法体系研究成为真空镀膜技术中的发展重点;而电子束蒸发源将是真空镀膜技术中的一种重要的加热方法和发展方向。

主要参考文献

1. 王力衡,黄运添,郑海涛.《薄膜技术》.北京:清华大学出版社,1991年10月第1版
2. 杨烈宇,关文铎,顾卓明编著,《材料表面薄膜技术》,北京:人民交通出版社出版,1991年5月
3. 吴建生,张寿柏编著.《材料制备新技术》,上海:上海交通大学出版社,1996年3月
4. 杨邦朝,王文生.《薄膜物理与技术》,电子科技大学出版社,1994年1月
5. 日本专利;JP 昭 52-10084
6. 张小诚编.《新型材料与表面改性技术》,南京:华南理工大学出版社出版,1990年12月
7. 金原 稔(日本)著,杨希光译,《薄膜的基本技术》,北京:科学出版社,1982年
8. D. R. Charles, et al: Advances in Electronics and Electron Physics, 33A, p279(Academic Press, 1972)
9. 吴全德,薛增全,科技导报,12/1999
10. J. H. 芬德勒著,江龙等译.《尖端材料的膜模拟》,北京:科学出版社,1999年10月
11. 李建昌,侯士敏,张兆祥,薛增泉.真空科学与技术,第19卷,第6期,1999年11月,421
12. Suzuki A, Shimada T, Loma A. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: L254
13. Xue Z Q, Ouyang M, Wang K Z et al. Thin Solid Film, 1996, 288: 296
14. Usui H, Kikuchi H, Tanaka K. J Vac Sci Technol, 1998, A16(1): 108
15. 江鹏,程广军,张浩力,蔡生民,刘忠范.物理化学学报,第14卷,第7期,1998年7月
16. 符小艺,牟涛,王建,朱涛,刘忠范.物理化学学报,第14卷,第11期,1998年11月

The current state and development of vacuum coating technology

Wang Yinchuan

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The basic concepts, the characters, and the applications of different vacuum coating technologies are introduced and their current states and developments are discussed.

Key words vacuum coating technology, Physical Vapor Deposition, Vacuum Evaporation Deposition, Sputtering coating, Ion Plating