

# 薄膜物理与技术

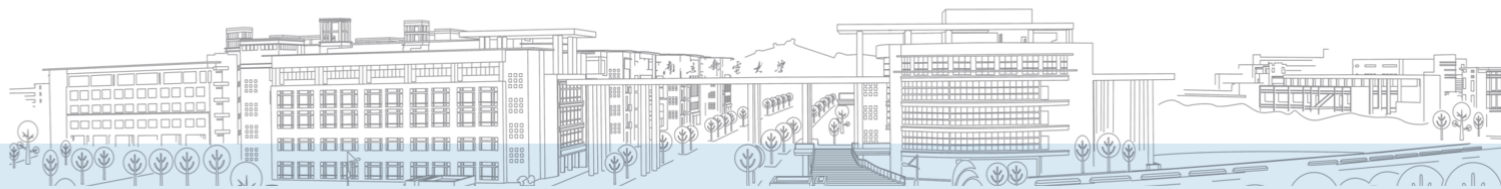
---

主讲：宋春元

教5-311

E-mail: [iamcysong@njupt.edu.cn](mailto:iamcysong@njupt.edu.cn)

材料科学与工程学院



## 第二章 薄膜制备的物理方法（Ⅱ）

### □ 2.4离子镀技术

2.4.1 离子镀原理

2.4.2 离子镀的特点



- 2.4.1 离子镀原理
- 2.4.2 离子镀的特点
- 2.4.3 离子镀的类型

### 2.4 离子镀技术

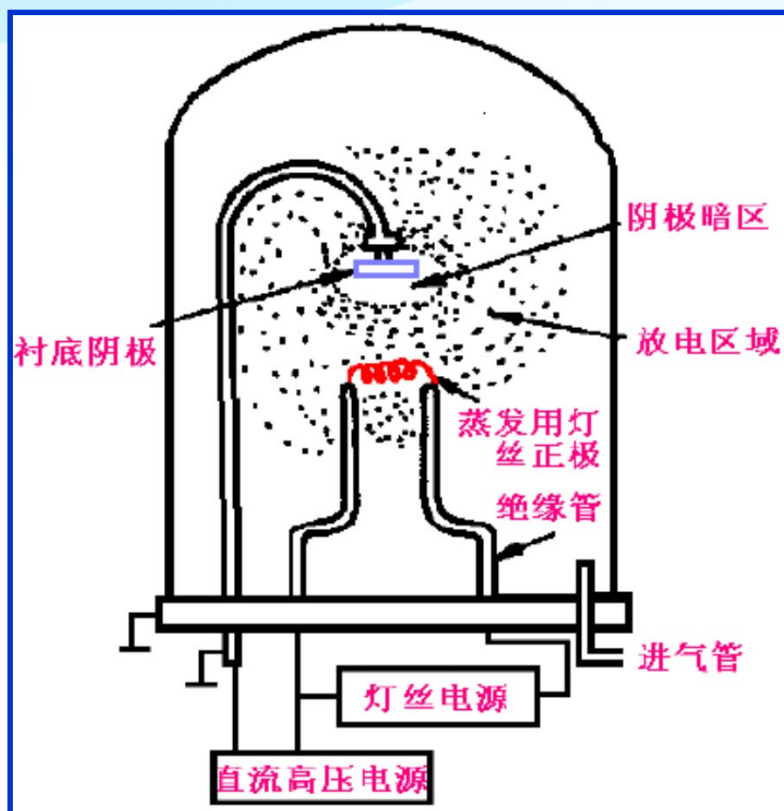
离子镀膜技术（简称离子镀）是美国**Sandia**公司的**D.M.Mattox**于**1963**年首先提出来的。离子镀的英文全称 **Ion Plating**,简称 **IP**。

蒸发+溅射相结合

**基本思想：**在真空室中使气体或被蒸发物质电离，产生离子轰击效应，最终将蒸发物或其反应产物蒸镀在基片上。



### 2.4.1 离子镀原理



离子镀装置示意图

基片作阴极加负高压，坩埚或加热丝作阳极

1. 真空室抽至 $10^{-7} \text{ Torr}$ ，通入惰性气体（如氩气），使真空度达到 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$ 。
2. 接通高压电源，在蒸发源与基片之间建立起一个低压气体放电的等离子区。
3. 由于基片处于负高压并被等离子体包围，不断受到正离子的轰击，因此可有效地清除基片表面的气体和污物，使成膜过程中膜层表面始终保持清洁状态。
4. 随后开始离子镀。镀材加热蒸发后，蒸发粒子进入等离子区，与等离子区中的正离子和被激活的惰性气体原子以及电子发生碰撞，其中一部分蒸发粒子被电离成正离子，正离子在负高压电场加速作用下，淀积到基片表面成膜。

由此可见，离子镀膜层的成核与生长所需的能量，不是靠加热方式获得，而是由离子加速的方式来激励的。



### □ 实现离子镀膜的必要条件

- ✓ 造成一个气体放电的空间；
- ✓ 将镀料原子(金属原子或非金属原子)引进放电空间，使其部分离化。

### □ 离子镀膜的成膜条件

在膜材原子淀积过程的同时，还存在着正离子（ $A r^+$ 或被电离的蒸发离子）对基片的溅射作用。显然，只有当沉积作用超过溅射剥离作用时，才能发生薄膜的淀积过程。

### 2.4.2 离子镀的特点

与蒸发和溅射相比，离子镀有如下几个特点：

**(1) 膜层附着性好。**

**a.**在离子镀过程中，利用辉光放电所产生的大量高能粒子对基片表面产生阴极溅射效应，对基片表面吸附的气体和油污进行溅射清洗，使基片表面净化，直至整个镀膜过程完成。

**b.**镀膜初期，溅射与沉积并存，可在膜基界面形成组分过渡层或膜材与基材的成分混合层，称之为“伪扩散层”，能有效改善膜层附着性能。





**(2) 膜层的致密度高**（通常与大块材料密度相同）。离子镀过程中，膜材离子和高能中性原子带有较高的能量到达基片，可以在基片上**扩散、迁移**。而且膜材原子在空间飞行过程中即使形成蒸汽团，到达基片时也能被离子轰击碎化，**形成细小的核心**，生长为细密的等轴晶体。

**(3) 绕射性能好**。离子镀过程中，部分膜材原子被离子化成正离子后，**沿着电场的电力线方向运动**，凡是电力线分布之处，膜材离子都能到达。





**(4) 可镀材质范围广泛。**可在金属或非金属表面上镀金属或非金属材料。

**(5) 有利于化合物膜层的形成。**在蒸发金属的同时，向真空室通入某些反应气体，则可反应生成化合物。辉光放电低温等离子体中高能电子的作用，将**电能变成金属粒子的反应活化能**，可在较低温下形成在高温下靠热激发才能形成的化合物。

**(6) 淀积速率高，成膜速度快，可镀较厚的膜。**通常离子镀淀积几十纳米至数微米厚膜层时，其速度较其他方镀膜法快。



### 2.4.2 离子镀的类型

按薄膜材料气化方式分类：

**电**阻加**热**、**电**子束加**热**、高**频感**应加**热**、**阴**极弧光放**电**加**热**等。

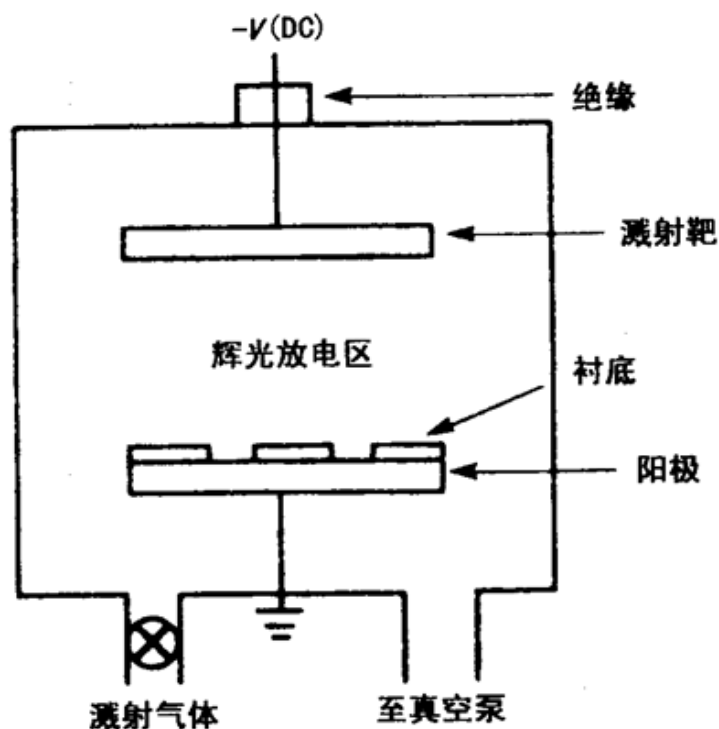
按原子或分子电离和激活方式分类：

**辉**光放**电**型、**电**子束型、**热****电**子型、**电**弧放**电**型、以及各种**种**离子源。

一般情况下，离子镀膜设备要由**真空室、蒸发源(或气源、溅射源等)、高压电源、离化装置、放置基片的阴极**等部分组成。

### ➤ 直流二极型离子镀

直流二极型离子镀的特征是利用二极间的辉光放电产生离子、并由基板所加的负电压对其加速。



二极溅射示意图

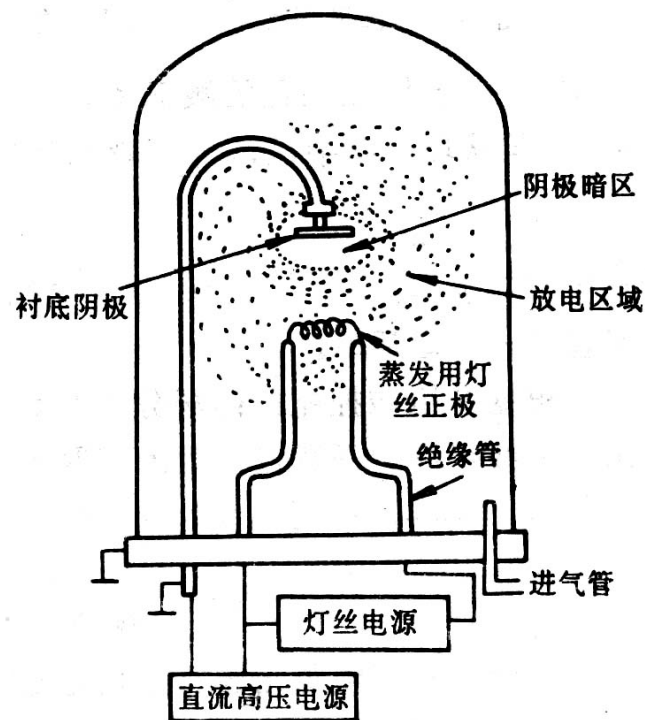


图 4-1 离子镀原理图

- ◆ 其辉光放电的气压只能维持在 $6.67 \times 10^{-1} - 1 \text{Pa}$ ，工作压强较高。
- ◆ 对蒸镀熔点在1400度以下的金属，如Au，Ag，Cu，Cr等多采用电阻加热式蒸发源。
- ◆ 如用电子束蒸发源，必须利用压差板把电子枪室和离子镀膜室分开，并采用两套真空系统，以保证电子枪工作所需的高真空度。
- ◆ 直流二极型离子镀的放电空间电荷密度较低，故离化率较低，一般为百分之零点几，最高也只有2%。

**优点：**用它镀制的膜层均匀、具有较好的附着力和较强的绕射性，设备也比较简单，镀膜工艺容易实现，可用普通的镀膜机改装。因此目前仍具有一定的实用价值。

**缺点：**由于轰击粒子能量大，对形成的膜层有剥离作用，同时会引起基片的温升，结果使膜层表面粗糙，质量差。另外，由于工作真空度低会对膜层造成污染。特别是辉光放电电压和离子加速电压不易分别调整，因此工艺参数较难控制。

### ➤ 三极和多阴极型离子镀（二极管改进）

多阴极型是把被镀基片作为阴极(主阴极)，在其旁侧配置几个热阴极(多阴极)，利用热阴极发出的电子促进气体电离，实际上是在热阴极与阳极的电压下维持放电。

因这种方式可在低气压下维持放电，故可实现低气压下的离子镀。

在直流放电离子镀中，将低能电子引入等离子区并使电子在等离子区中的平均行程增加，则可显著地提高蒸镀粒子的离化效果。

在三级型离子镀中，利用热阴极6发射大量热电子，在收集极4的作用下横向穿过被蒸发粒子流，发生碰撞电离。

和二极管相比，三级型的离化率可明显提高，基板电流密度可提高10-20倍。

均匀度  
度米





### 特点:

(1) 二阴极法中放电开始的气压为 $10^{-2}$ Torr左右，而多阴极法为 $10^{-3}$ Torr左右，可实现低气压下的离子镀膜。真空度比二级型离子镀的真空度大约高一个数量级。所以，镀膜质量好，光泽致密。

(2) 二级型离子镀膜技术中，随着阴极电压降低，放电起始气压变得更高；而在多阴极方式中，阴极电压在200V就能在 $10^{-3}$  Torr左右开始放电。



**(3)** 在多阴极方式中，即使气压保持不变，只改变作为热电子发射源的灯丝电流，放电电流就会发生很大的变化，因此可通过改变辅助阴极(多阴极)的灯丝电流来控制放电状态。

**(4)** 由于主阴极(基板)上所加维持辉光放电的电压不高，而且多阴极灯丝处于基板四周，扩大了阴极区、改善了绕射性，减少了高能离子对工件的轰击作用，避免了直流二极型离子镀溅射严重、成膜粗糙、温升高而难以控制的弱点。

### ➤ 活性反应离子镀膜 (**ARE**)

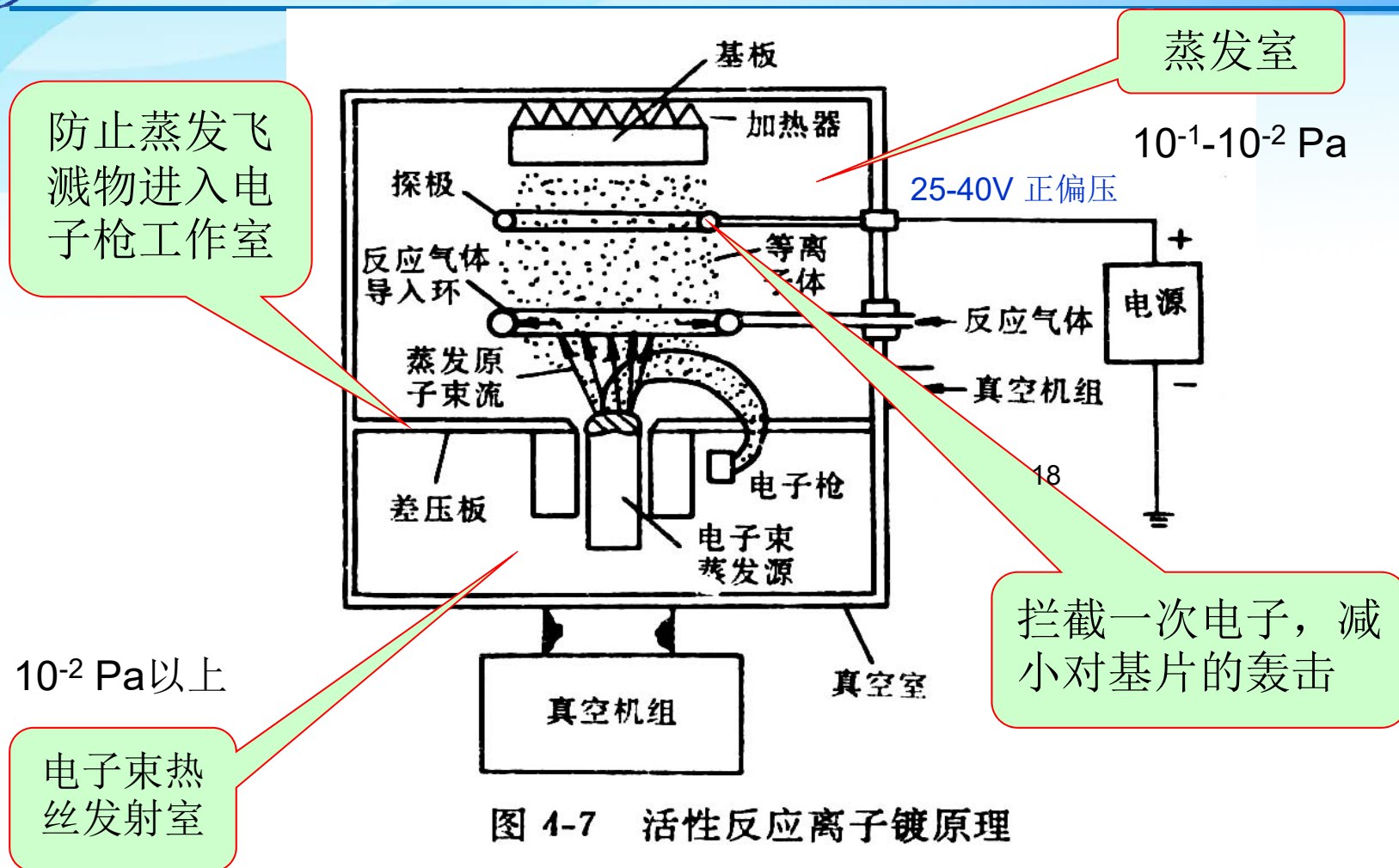
### Activated Reactive Evaporation

在离子镀膜基础上，若导入与金属蒸气起反应的气体，如 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 等代替 $\text{Ar}$ 或掺入 $\text{Ar}$ 之中，并用各种不同的放电方式使金属蒸气和反应气体的分子、原子激活、离化、使其活化，促进其间的化学反应，在基片表面就可以获得化合物薄膜，这种方法称为活性反应离子镀膜。

由于各种离子镀膜装置都可以改装成活性反应离子镀，因此，**ARE**的种类较多。



## 2.4.2 离子镀的类型



**真空室分镀膜室和电子枪工作室**，其间以差压板相隔，分别采用独立的抽气系统。  
离子镀膜室， $10^{-1}$ - $10^{-2}$  Pa，以便使放电、离子化、化学反应、沉积等顺利进行。  
电子枪室， $10^{-2}$  Pa以上，以便电子枪在较高真空度下正常工作。

差压板：隔离并防止蒸发物飞溅落入电子枪工作室。

基片及加热装置。

探极：安装于蒸发源坩埚与基片之间，一般用直径2-5 mm钼丝加工成环状或网状。探极上加25-40V的正偏压，也可加150-250V。

电子枪由钨丝产生热电子，在高压下加速并受偏转线圈磁场作用而落入水冷坩埚中。电子束中，高能电子所携带的能量可达几千甚至上万电子伏，它不仅熔化镀料，而且能在镀料表面激发出二次电子。

这些二次电子受到探极电场的吸引并被加速。坩埚上方的镀料蒸气以及反应气体受到电子束中高能电子、被加速的二次电子和被探极拦截的一部分一次电子的轰击而电离，其中二次电子的能量较低，对激发电离起关键作用。

等离子体在坩埚到基片的空间中，特别是在探极的周围产生。被激发、电离的镀料原子和反应气体，化学活性很高，它们从探极周围到基片的空间里化合或中和，并沉积在基片表面。

采用这种枪既可加热蒸发高熔点金属，又为激活金属蒸气粒子提供了电子，为高熔点金属化合物的制备提供了良好的热源。

例：镀制TiN薄膜： $2\text{Ti}$ （蒸气）+ $\text{N}_2$ ----- $2\text{TiN}$ （沉积物）



### 特点:

- (1) 电离增加了反应物的活性，在温度较低的情况下就能获得附着性能良好的碳化物、氮化物薄膜。只需把基片加热到**500°C**左右。
- (2) 可以在任何材料上制备薄膜，并可获得多种化合物薄膜。
- (3) 淀积速率高。一般每分钟可达几个微米，最高可达**50μm**。而且可以通过改变电子枪的功率、基片—蒸发源的距离、反应气体压力等实现对薄膜生长速率的有效控制。





(4) 调节或改变蒸发速率及反应气体压力可以十分方便地制取不同配比、不同结构、不同性质的同类化合物。

(5) 由于采用了大功率、高功率密度的电子束蒸发源，几乎可以蒸镀所有金属和化合物。

(6) 清洁，无公害。

**ARE**的缺点：电子枪发出的高能电子除了加热蒸发薄膜材料之外，同时还要用来实现对蒸气以及反应气体的离化。有些器件需要高质量的膜层，需要在低速下沉积，必须降低电子枪功率，会严重削弱离化效率，甚至造成辉光放电中断。因此，ARE法在低的沉积速率下，很难维持等离子体。

### ➤ 射频离子镀膜技术

三个区域：

- (1) 以蒸发源为中心的蒸发区；
- (2) 以线圈为中心的离化区；
- (3) 以基板为中心，使生成的离子加速，并沉积在基板。

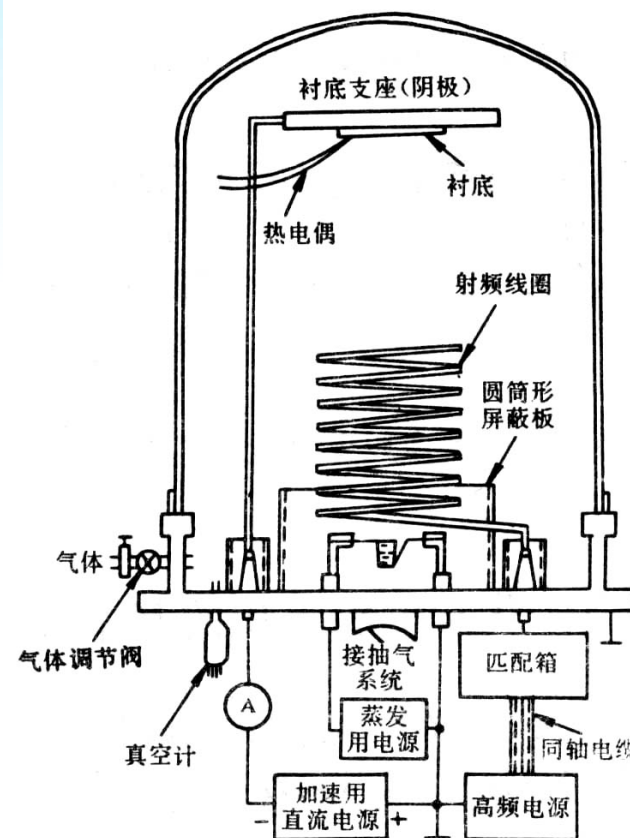


图 4-8 射频离子镀

通过分别调节蒸发源功率、线圈的激励功率、基板偏压等，可以对上述三个区域进行独立的控制，由此可以在一定程度上改善膜层的物性。





射频放电离子镀具有下述**特点**:

- a. 蒸发、离化、加速三种过程可分别独立控制，离化率靠射频激励，而不是靠加速直流电场，基板周围不产生阴极暗区。
- b. 在 $10^{-1}$ - $10^{-3}$  Pa的较低工作压力下也能稳定放电，而且离化率较高，薄膜质量好。
- c. 容易进行反应离子镀。
- d. 和其它离子镀方法相比，基板温升低而且较容易控制。

**缺点**: 由于工作真空度**较高**，故**镀膜**的**绕射性差****射频对人体有害**。



## 思考题

1. 离子镀基本原理？
2. 离子镀有哪些特点？
3. 按薄膜材料气化方式的不同可将离子镀分为哪些类型，例举3例简述各自工作原理？