

离子束增强沉积在材料表面改性和优化方面的应用

郑彦 柳襄怀 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室)

摘 要

本文概要介绍离子束增强沉积材料表面改性和优化技术的原理及设备,列举其在改善材料表面机械性能、光学性能、电磁学性能、抗化学腐蚀性能以及增强薄膜的粘着力等方面的应用。

现代工业的发展对材料表面改性和优化的要求日益增高。CVD(化学气相沉积)和PVD(物理气相沉积)薄膜生长技术、离子镀、离子注入、离子束沉积及离子束混合等表面改性手段都逐渐暴露出其不足之处。近年来发展起来的离子束增强沉积技术正日益受到人们的重视。

离子束增强沉积(IBED),又称离子束辅助沉积(IAD),是一种将离子注入及薄膜沉积两者融为一体的材料表面改性和优化新技术^[1-4]。通常是在衬底材料上沉积薄膜的同时,用几十eV到几十keV能量的离子束进行轰击,利用沉积原子和注入离子间一系列的物理和化学作用,在衬底上形成具有特定性能的化合物薄膜,达到提高膜强度和改善膜性能的目的。离子束增强沉积有几个突出的优点:

- (1) 原子沉积和离子注入各参数可以精确地独立调节。分别选用不同的沉积和注入元素,可以获得多种不同组分和结构的合成膜;
- (2) 可在较低的轰击能量下,连续生长几 μm 厚的、组分一致的薄膜;
- (3) 可在常温下生长各种薄膜,避免了高温处理对材料及精密工部件尺寸的影响;
- (4) 薄膜生长时,在膜和衬底界面形成连续的混合层,使粘着力大大增强。

离子束增强沉积技术为材料表面改性和优化提供了一条新的途径。在改善材料的机械性能^[4]、电磁学性能^[5]、光学性能^[6]以及抗化学腐蚀性能等方面已获得了令人瞩目的研究成果。

本文对离子束增强沉积技术在材料表面改性和优化方面的应用作一简单介绍。

一、设 备

用于离子束增强沉积的设备如图1和图2所示。

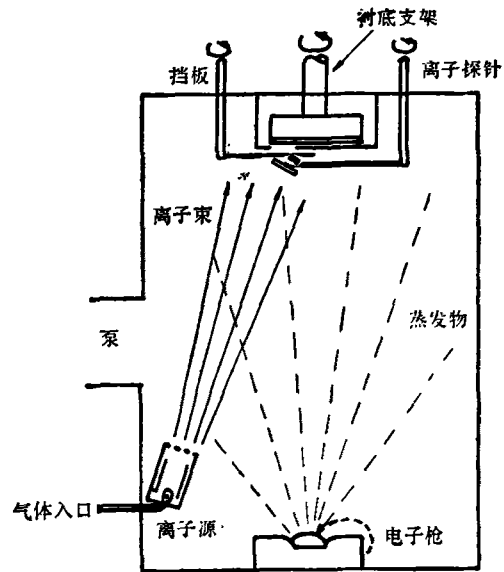


图1 电子束蒸发和离子注入结合的离子束增强沉积设备

从工作方式来分,离子束增强沉积可分为动态混合和静态混合两种方式。前者是指在沉积的同时,伴随一定能量和束流的离子束轰击进行薄膜生长;后者是先沉积一层数 \AA 至数十 \AA 厚的薄膜,然后再进行离子轰击。如此重复多次生长薄膜。

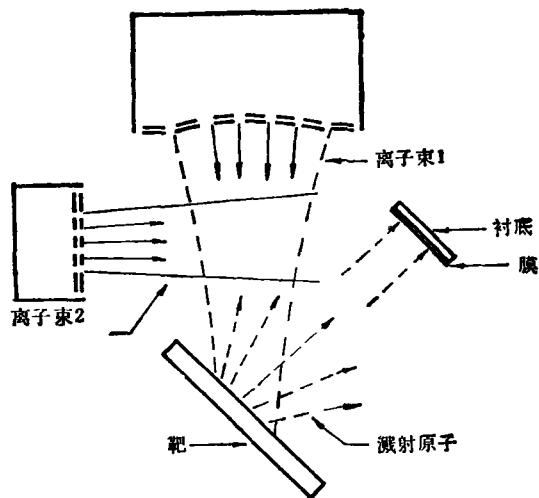


图2 溅射沉积和离子注入结合的双离子源增强沉积设备

离子束增强沉积的辅助轰击的离子能量一般为几十 eV 到几十 keV 之间。目前较多采用低能离子束增强沉积。通过选择不同的沉积材料、轰击离子、轰击能量、离子/原子到达率比、不同的衬底温度及靶室真空度等参数，可以得到多种不同结构和组分的膜。

中国科学院上海冶金研究所于 1987 年从美国引进了国内第一台用于离子束增强沉积的 EATON Z-200 离子束混合装置，目前正在开展研究工作。

二、应用

离子束增强沉积材料表面改性和优化技术在许多领域得到应用，并获得了令人满意的结果，现简介如下：

1. 提高膜和衬底的粘着力

离子束增强沉积膜的一大优点是和衬底结合牢固。实验表明，增强沉积膜的粘着力比蒸发膜提高几倍至几百倍。离子束增强沉积提高膜和衬底粘着力与下列几个因素有关：(1) 表面溅射清洗的作用。(2) 界面过渡区的形成。过渡区的厚度约为轰击离子的平均投影射程 R_p 。这一般比离子束混合所形成的仅 20—50 Å 的过渡层要大得多。(3) 膜应力的降低。离子束增强沉积提高 Au 膜的粘着力是一个很好的例

物理

子。蒸发的 Au 膜最初是以分裂小岛的形式存在于衬底，仅当膜厚增加到 180 Å 时才形成连续膜。故采用蒸发得不到膜厚为 180 Å 以下的 Au 膜，而用 O_2^+ 增强沉积的 Au 膜生长到 40 Å 就形成连续膜。将增强沉积的 Au 膜经离子溅射刻蚀，膜减薄到 7 Å 时才能观察到分裂的小岛。由此制备的 Au 膜和衬底的粘着力要比蒸发 Au 膜强几百倍。增强粘着力的原因，主要是由于离子连续轰击使原来吸附在衬底上的 Au 的蛋状分裂小岛被压扁而提早连成一片，增加了 Au 和衬底的接触面积，使 Au “润湿”在衬底上，从而大大提高了粘着力。

2. 改善膜的耐腐蚀性能

离子束增强沉积制备的膜具有强的抗腐蚀性能。实验发现，与常规 CVD 沉积的 AlN 相比，静态增强沉积制备的 AlN 膜在腐蚀溶液中的阳极电流要小得多，可以在 NaOH 溶液中长时间保持完整。用 Ar^+ 增强沉积制备的 ZrO_2 膜，具有更好的抗 NaOH 腐蚀性能，如图 3 所示。Jacobs 等人将离子束增强沉积和离子束混合制备的 BN 膜在酸、碱溶液中的抗腐蚀性能进行比较，也以离子束增强沉积膜的性能为好。实际上，增强沉积膜的许多物理化学性能都有所提高。如增强沉积的 ZrO_2 膜，其密度从蒸发膜的 $4.4g/cm^3$ 提高到 $5.0g/cm^3$ 。而膜与衬底间良好的结合则保证了膜长时间不被溶液侵蚀。

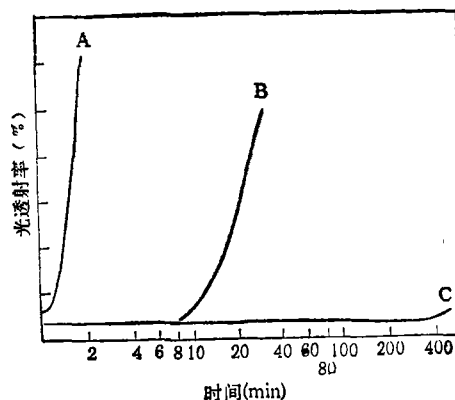


图3 表面覆盖保护膜的 Al 的腐蚀阻抗
(A 为非增强沉积的 Al_2O_3 膜；B 为增强沉积的 Al_2O_3 膜；C 为增强沉积的 ZrO_2 膜)

3. 提高光学薄膜的性能

蒸发制备的光学薄膜在空气中吸收水分后,会导致膜性能的不稳定。离子束增强沉积制备的 ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 及 Ta_2O_5 等膜在稳定性和光学性能方面有很大的改善。如 Ar^+ 增强沉积的 MgF_2 膜, 填隙密度由蒸发膜的 0.72 上升到 0.98。通常用电子枪蒸发某些金属氧化物膜, 容易出现氧的亏损, Martin 等人采用 O_2^+ 增强沉积较好地解决了这一问题。再如增强沉积制备的 ZrO_2 膜, 稳定性好, 杂质含量低, 光透射漂移率可下降到蒸发膜的 1/25。在衬底温度为 $300^\circ C$ 下制备的 ZrO_2 膜, 折射率达 2.20, 略高于 2.17 的体材折射率。用离子束增强沉积制备的 TiO_2 及 Ta_2O_5 膜作为集成电路的绝缘层已经得到应用。用增强沉积获得了具有低能损的光学波导^[7]。实际上, 增强沉积制备的膜, 填隙密度可达到 1, 孔隙度可以大大降低, 水分的吸收甚至可以消除。

4. 提高增强沉积膜的耐磨性

离子束增强沉积可以提高膜的硬度和耐磨性。如在 Si 衬底上用 N^+ 增强沉积 B, 可以分别得到立方和六角结构的高硬度 BN 膜。其硬度大大高于蒸发 B 膜的硬度。一些作为工部件保护层的增强沉积膜, 不仅硬度高, 而且具有低的摩擦系数。如在钢衬底上增强沉积 TiN 膜后, 其硬度和耐磨性都有明显提高, 而摩擦系数则由原来钢-钢的 0.6 下降到钢-TiN 的 0.2。澳大利亚学者用增强沉积技术在钻头表面覆盖一层 TiN 膜, 使钻头寿命增加 5—10 倍, 并将这一技术推广到工业生产部门应用。

5. 改变沉积膜的应力

离子束增强沉积可以降低和改变薄膜的内应力。实验发现, 在衬底为 $400^\circ C$ 条件下, 某些增强沉积膜会有一个极快的由张应力到压应力的转变。通过调整轰击离子能量和离子/原子到达率比, 可以得到不同的应力释放, 甚至可以使膜的张应力下降为零^[8]。

6. 改变薄膜的晶体结构

离子束增强沉积还会带来薄膜结构的变化。在一定的离子/原子到达率比下, 增强沉积

膜比蒸发膜具有更好的择优取向性。Andoh^[9] 等人用不同能量的 N^+ 增强沉积 B, 分别得到了立方、六角及纤锌矿结构的 BN 膜。用 O_2^+ 增强沉积金属 Cu 获得了以前未曾得到过的 Cu_2O_5 新相。用双离子源增强沉积也成功地合成了亚稳的 Hf_3N_4 和 Zr_3N_4 化合物。Harper 等人还发现用不同的增强沉积能量, 可以分别得到 c 轴垂直和平行于衬底表面的六角结构的 AlN 膜。膜结构的变化, 导致膜性能的变化。

7. 改变电磁学特性

离子束增强沉积还在改变薄膜的电磁学特性方面得到应用。如由射频溅射沉积辅助以离子轰击制备 Co/Ni 膜, 得到了高质量的磁性膜^[9], 并且发现膜中影响磁特性的氧含量下降。膜性能改善的原因, 与增强沉积膜具有更好的均匀性有关。再如氧化铁膜是很好的磁纪录媒介, 通常要在 $550^\circ C$ 下才能得到。用 O_2^+ 增强沉积 Fe 使室温下制备不同成分和结构的氧化铁膜成为可能。在电学改性方面, 增强沉积制备的 AlN 膜具有很小的温度系数, 是一种制备电阻器的良好材料。由于在增强沉积时各参数可以独立控制, 因而可通过改变增强沉积膜的粗糙度来改变薄膜的光学磁阻。

8. 提高台阶边缘覆盖膜的质量

蒸发膜往往在台阶边缘产生裂纹, 而且这些裂纹不可能通过改变蒸发源与衬底间的几何距离予以消除。离子束增强沉积为解决这一问题提供了一个有效手段^[10]。由于低能离子束轰击蒸发原子引起的溅射, 使蒸发原子经溅射后均匀地沉积, 并有效地填充到工部件凹凸不平处的一些死角及台阶边缘。增强沉积膜良好的粘附性和致密性保证了膜在台阶边缘覆盖良好。实验表明, 增强沉积膜可消除台阶处的裂纹, 使台阶边缘光滑。

三、参数影响及改性机理

离子束增强沉积是个十分复杂的过程, 包括物理效应、化学效应及非平衡热力学过程等。至今人们对离子束增强沉积材料表面改性和优化的机理尚无完整的解释, 对其微观过程仍未

搞清。下面介绍的几个效应在离子束增强沉积过程中起重要作用。

1. 离子束退火效应

离子束退火的概念最先是由 Hirsch 提出的。Hirsch^[11] 认为, 轰击离子进入膜中和其它原子发生碰撞, 将能量或动量传递给邻近原子, 引起邻近原子振动, 结果产生温度“热峰”, 引起材料体内温度的急剧上升, 使原子产生再分布。Carter^[12] 等人提出了类似的冲击波模型。Rauschenbach^[13] 经计算得出: 50keV 的 N^+ 轰击 Al 产生的“热峰”可使材料体内温度上升到 1300°C, 压强增加到 45GPa。这样高的温度和压强, 必然会导致原子的迁移、增强扩散、再结晶等。所以, 离子束轰击在微观上确实起到了“退火”作用, 从而可以改变膜的结构和特性。膜和衬底的键合, 再结晶过程中引起的结构变化, 新的化合物相的形成, 膜应力的变化等, 都和离子束轰击产生的“退火”效应相联系。增强沉积中的轰击离子对蒸发原子可以认为起到一种“搅拌”作用, 增加了成核点, 使生长膜的晶粒尺寸减小, 空位降低, 密度提高。

2. 溅射效应

溅射在离子束增强沉积过程中是个十分重要的现象。当离子和原子以一定的比例到达生长膜的表面时, 不同的轰击能量、注入剂量对不同的材料有不同的溅射率。实际上, 离子/原子到达率比和生成膜中的组分比之间的关系, 正是通过溅射率等因子联系起来的。一些人认为, 增强沉积膜致密度的提高, 是轰击离子将膜中较为疏松的键溅射掉的结果。溅射还对提高薄膜均匀性及台阶处覆盖膜质量有利。另一些膜特性的改变, 则和某些元素的择优溅射有关。择优溅射引起成分偏离, 择优溅射可以得到不同取向的 AlN 膜。另外, 增强沉积前的溅射清洗不仅可以去掉衬底表面的沾污, 而且还可以通过离子轰击衬底表面产生一定量的缺陷作为膜生长的成核点, 促进薄膜的生长, 促进膜和衬底更好地结合。例如, 蓝宝石衬底经 500eV Ar^+ 溅射清洗后再沉积 Cu, 使膜的粘附性大大提高。

3. 物理化学综合效应

物理

关于离子束增强沉积材料表面改性和优化的原因, 一般认为是离子注入物理效应和注入过程中的化学效应同时在起作用。离子注入中的物理效应包括离子、原子的碰撞, 原子的迁移, 增强扩散, 成核, 溅射, 升温, 再结晶等。注入过程中的化学效应包括注入过程中的电荷积累效应, 轰击离子对生长膜表面原子的化学激活, 化学键的形成等。离子束增强沉积材料表面改性和优化的效果与轰击离子的种类密切相关。这时化学效应对改性起主要作用。对于离子束增强沉积制备象 BN, Si_3N_4 , AlN, TiN 之类的化合物膜, 其良好的物理化学性能无疑是由于形成了完整的化合物或合金的结果。不同的轰击离子或沉积原子对膜改性有不同的结果, 是与所选择元素的化学活性及化学结合力有关。最近, 有人用量子化学计算了 N^+ , C^+ , Ar^+ 等注入 Fe 形成的化合物的键能。结果表明, 离子注入能提高材料的机械强度, 是与注入促进形成的新化合物的分子结合键能大小有关。新形成的化合物的分子结合键能较大者, 材料的机械强度(如耐磨性能、抗腐蚀性能、抗疲劳性能)得到较大的提高。这从原子结合的化学效应角度, 解释了不同离子注入同一材料中会产生不同的改性效果。但实验上也发现, 用两种不同的惰性气体离子进行增强沉积, 其膜的微硬度会有较大的不同。这应更多地从物理效应的角度去找原因。从膜结构随轰击离子的能量大小而变化及离子束退火效应的实质来看, 也以物理效应为主。所以, 物理作用和化学作用对材料表面改性和优化的影响很难截然分开。可以认为, 物理作用过程加速了化学过程的发生。

四、存在问题及发展趋势

离子束增强沉积技术的前景十分乐观。但作为一种材料表面改性和优化的新技术, 这项工作目前大多仍处于实验室研究阶段, 直接进入工业生产的尚不多, 主要是存在设备复杂, 成本高, 注入时间长不易进行大批量处理等困难。另外, 离子轰击易受样品形状的限制也

是影响其广泛应用的一个原因。目前急需做的工作是：(1)大力加强应用方面的研究,加速工业应用的推广。最近,澳大利亚和日本的一些学者已将注意力转移到这方面来。(2)继续研究用离子束增强沉积制备各种性能的新材料,寻求新的材料改性领域。这方面目前有许多工作可做。如用离子束增强沉积制备超导薄膜,制备高硬度的类金刚石薄膜以及制备多层覆盖膜或合金等都是令人感兴趣的课题。再如开发增强沉积的 BN, TiN, AlN, SiO₂, TiO₂ 等化合物膜在半导体器件或光学器件上的应用等也是很有意义的工作。其中有的必须解决和器件的工艺相容性等问题。目前,离子束增强沉积材料表面改性和优化这一领域发展迅速。日本学者最近发展了用离子束与辅助离子束轰击相结合的增强沉积技术^[4]。澳大利亚学者正在研制象离子枪那样更简单可靠的、可以精确控制的设备代替离子源,以加速实现这一技术的商品化。另外,用计算机动态模拟离子束增强沉积过程也取得了良好的结果^[5]。许多计算结果对实验现象作出了正确的预言,并能对一些材料表面改性的原因给出很好的解释。

作为一种新的材料表面改性和优化技术,离子束增强沉积宜于推广应用到工业生产中去。

- [1] J. M. E. Harper et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3-6** (1985), 2693.
- [2] P. J. Martin et al., *Appl. Phys. Lett.*, **43-8** (1983), 711.
- [3] J. Fatkin et al., *J. J. Appl. Phys.*, **28-6** (1987), 856.
- [4] R. A. Kant et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **B7/8** (1985), 915.
- [5] L. F. Herte et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **18-2** (1981), 153.
- [6] R. P. Netterfield et al., *Appl. Opt.*, **24**(1985), 2267.
- [7] L. N. Binh et al., *Appl. Surf. Sci.*, **22/23** (1985), 656.
- [8] J. J. Cuomo et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **B19/20** (1978), 963
- [9] Y. Andoh et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **B7/8**(1985), 910.
- [10] J. E. M Harper et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **18-2** (1981), 156.
- [11] E. H. Hirsch et al., *Thin Solid Films*, **69**(1980), 99.
- [12] G. Carter et al., *Radiat. Eff. Lett.*, **43**(1979), 193; **50**(1980), 105.
- [13] B. Rauschenbach et al., *Thin Solid Films*, **109**(1983), 37.
- [14] I. Work et al., *Proceedings of the 11th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology, Japan*, (1987), 365.
- [15] K-M. Müller, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 2803.

(上接第742页)

个强度的比值,受 X 值之外因素的影响较小。如果说, K 值法追求的是与待测试样无关的通用常数 K 值,那么 J 值法追求的是针对待测试样的并只受其中待测物相重量百分数制约的 J 值。而后者更接近定量分析的目标。

若令 $T_1 = 0, P_2 = 0$, 那么 J 值法就变成 K 值法了。可见, K 值法是 J 值法的一个特例。

J 值法是从增量法发展而来的。 J 值法保留了增量法的主要特点,即增加待测物相的数量。在增量法中^[4],除了测定待测物相的衍射线外,还要测定与待测物相无关的一个物相或几个物相的重叠线。而这一物相或几个物相的重量百分数仍是未知的,并无法进行调整。而 J 值法在调整待测物相含量的同时,加入参考

物质并调整其含量,这就使整个测试有一个可靠的参照物。

J 值法有着广泛的应用前景。 J 值法不需要对强度作修正,在实际工作中可以解决其它方法所不能解决的问题。例如,我们用此法对钢渣中的游离氧化钙作定量分析,取得了满意的结果。

对 J 值法的认识有待深化。在对配比量进行优选时,制约条件尚需继续探索。

- [1] L. E. Alexander and H. P. Klug, *Anal. Chem.*, **20** (1948), 886.
- [2] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7**(1974), 519.
- [3] 杨传铮等,物相的衍射分析,冶金工业出版社,(1988).
- [4] A. Bezjak, I. Jelenic, *Croat Chem. Acta*, **43**(1971), 193.