

等离子体化学气相沉积及其在沉积超硬膜方面的应用

任 侠

(中国科学院电工研究所,北京 100080)

本文简要介绍了等离子体化学气相沉积的基本原理和几种主要类型的工艺特点,着重介绍了等离子体化学气相沉积在沉积超硬膜方面的新进展,主要包括制备氮化钛类薄膜、立方氮化硼薄膜、类金刚石薄膜及金刚石薄膜。

Abstract

A brief description is given of the basic principles and different types of plasma chemical vapor deposition (PCVD). Recent advances in the synthesis of superhard film by PCVD are reviewed, especially the synthesis of TiN-like film, CBN film, DLC film and diamond film.

等离子体化学气相沉积英文全称为plasma chemical vapor deposition,简称PCVD。PCVD是将低气压气体放电等离子体应用于化学气相沉积中的一项新技术。

在PCVD中,由于等离子体的加入,使沉积温度降低,可将生成氮化钛的反应温度由CVD的1000℃降到200至500℃之间^[1]。这样在对高速钢工具涂层处理后,而不再需要其它的后处理工序便可使用,同时也使可镀物范围加大了。同PVD相比,由于它是在0.1—10 Torr真空度下工作的,因此具有很好的绕镀能力,可以使为了得到较好的均匀性的复杂设施得以简化。由于以上这些优点,使PCVD近年得到广泛研究,其中在沉积超硬膜方面尤为突出。

随着材料科学研究的不断深入,沉积超硬膜技术发展非常迅速,并已显示了巨大的社会效益。PCVD方法是目前用来沉积超硬膜研究的最活跃方法之一,用该方法制备了多种超硬膜,其中主要包括氮化钛类的薄膜(如TiN、TiC),类氮化钛多元混合相薄膜[如Ti(BN)],立方氮化硼薄膜(CBN),类金刚石薄膜(DLC)及金刚石薄膜,并已取得令人满

意的结果。制备TiN的工艺水平正在向工业应用接近,更令人鼓舞的是用PCVD方法制备金刚石薄膜是目前最成功的方法之一,已引起各国科学家的广泛重视,下面把近几年用PCVD方法制备这些超硬膜的进展简单回顾一下。

一、PCVD简介

PCVD一般由反应室、电源、真空系统、气源、加热及测控系统组成。在PCVD中,同时进行着等离子体物理和等离子体化学两种不同过程。图1是常见的射频平板电容耦合PCVD原理示意图^[2]。由图1可知,在基片周围产生的等离子体处于低密度、弱电离的非平衡态。气压通常在0.1—10 Torr之间,电子浓度在 10^9 — 10^{13} cm⁻³,电离度在 10^{-8} 左右。电子在与重粒子弹性碰撞时,动能交换与质量比成比例,因此动能损失很小,再加上低气压下碰撞频率较低,所以电子温度可达数万度(K),而气体温度却仅为几百度(K)。自由电子能够积累足够的能量,使其在与重粒子碰撞期间产生较高几率的激发或电离,而这对于等离子体化学气相沉积是

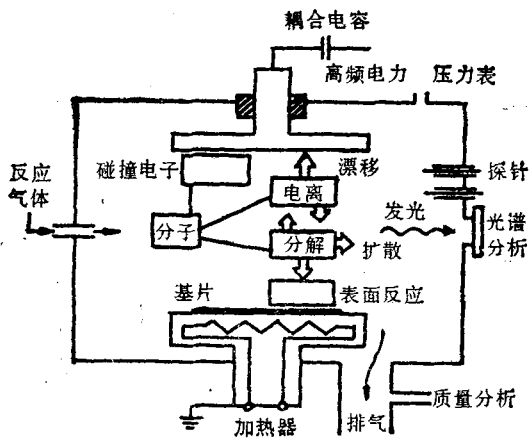


图1 射频平行平板电极 PCVD 原理示意图

非常有利的。

通常的化学反应是通过热能激活反应物质，在热平衡的状态下进行化学反应。在热化学反应中，生成 TiN 的温度高于 900℃，生成 TiC 接近 1200℃，而在等离子体化学反应中，

生成 TiN 的温度可在 600℃以下，而且反应速度约为热化学反应的数倍^[3]。等离子体化学反应是通过电子碰撞分子使之激发、离解和电离，在非热平衡状态下进行化学反应。在等离子体化学气相沉积中，同时在进行着多种基本的物理和化学过程^[4]。主要有：(1)电子碰撞电离；(2)分子团形成；(3)潘宁放电；(4)电子吸附；(5)激发；(6)动量传递碰撞；(7)激发粒子的去激发；(8)复合。由于这些过程相当复杂，因此目前 PCVD 的机理尚不很清楚，待进一步深入研究。

在 PCVD 中，产生等离子体的方式很多，目前主要采用直流和射频电源两种方式。用脉冲和微波电源产生等离子体也有很快的发展，用 ECR 和激光来产生等离子体的 PCVD 也有人在尝试。表 1 为当前广泛使用的几种 PCVD 方法的比较。

表 1 几种主要类型 PCVD 性能比较

类型	优点	缺点
直流 PCVD (DCPCVD)	能量输入高,易产生大面积等离子体,电源简单可靠,重复性好	不能在绝缘体上沉积,电子在表面加热过于集中,轰击不均匀
射频 PCVD (RFPCVD)	可沉积绝缘材料,也可在不规则表面沉积,较易产生大能量和大容积的等离子体	能量损失大,功率耦合困难,重复性差,基片上的自生负偏压易变且难于控制
微波 PCVD (MPCVD)	电离度高,电子能量高。	电源复杂,操作相对困难,不易批量生产,可利用空间小
直流脉冲 PCVD (DPPCVD)	均匀性好,控制简单,重复性好,易于批量生产	电源要求高,不能沉积绝缘材料
电子回旋共振 PCVD (ECRPCVD)	能产生高密度、高电离度的等离子体,由于磁场约束,使源气体浪费减少,离子能量色散小。	电源复杂,磁场强度和位型要求严格,可利用空间小,绕镀性能差

目前,以上方法在沉积超硬膜方面,基本上都处在实验室阶段。在文献[5]中,对用几种不同方法的 PCVD 沉积 TiN 的工艺过程进行了综合分析,其中包括 DCPCVD 方法、RFPCVD 方法、DPPCVD 方法及 MPCVD 方法,结果表明 DPPCVD 方法控制简单,沉积均匀性好,易于批量处理,因此这种方法可能较先用于工业生产。

二、PCVD 在沉积超硬膜方面的应用

1. 氮化钛类薄膜 (TiN-like films)

氮化钛是一种综合性能优良的超硬膜材料。这是由于它能提高工具的光洁度,降低工具与工件之间的摩擦,因此也降低了工具表面的热堆积,增加了材料的硬度和耐腐蚀性。用

PCVD 沉积氮化钛类薄膜,在过去几年中发展非常迅速,其中德国的 K. T. Rie 和 F. H. M. Sanders 等人在 PCVD 沉积工艺方面进行了大量的有益研究,而 D. M. Mattox, R. F. Bunschah 和 S. Veprek 在 PCVD 沉积机理方面进行了探讨,这些工作为 PCVD 技术的进一步完善作出了重要贡献。我国在这方面也做了一些工作,青岛化工学院李世直等人用直流 PCVD 在高速钢冷冲模上沉积了 TiN 和 Ti(CN),并取得很好效果^[6],试验表明,沉积后的冷冲模寿命可提高十倍以上。对 Ti(CN) 膜层进行 X 光衍射分析表明,在膜中的 TiN 柱状晶得到改善,大多变成高度弥散的多相精细结构,这对于增加硬度及提高耐磨性起到重大作用。这同时也说明了用 PCVD 沉积复杂外形工件的可能性。另外,在精密轴承、钻头等方面也取得了令人满意的效果。

为了进一步完善 PCVD 沉积的均匀性和提高膜层质量,PCVD 理论奠基人 S. Veprek 最近又用改进的直流 PCVD,制备了性能更优的 TiN^[7],其在 50g 负荷下的维氏硬度高达 5000kgf·mm⁻²。他是在直流 PCVD 中,在承载基片的阴极附近加入了辅助阳极,用以压缩辉光放电的正柱区,这样反应区就被限制在工件附近几毫米范围内,由于放电工作在反常辉光放电区域,放电区域可以紧贴工件表面,进而取得更好的均匀性。

在一般的 PCVD 中,大多用金属卤化物制备氮化钛类薄膜,由于卤化物自身腐蚀性,更主要是由于在沉积的膜层中有卤离子存在,导致内应力增加,从而使膜层附着力变差,易于脱落。为了避免这种现象,目前发展了一种 MO-PCVD,所谓 MO 就是指金属有机物(metalorganic),也就是用金属有机物代替金属卤化物(如 Ti[N(C₂H₅)₂],代替 TiCl₄),来沉积无卤离子的高性能膜层^[8]。但这也带来一些麻烦,多数金属有机物是易燃、易爆或有剧毒的,给操作和使用增加了不便。

Wierzchon 等人用 DCPCVD 小批量制备了 TiN^[9],其工艺水平正在接近工业应用要求。

相信很快就会有成熟稳定的工艺出现,以批量生产 TiN 类的超硬膜。

2. 立方氮化硼薄膜 (CBN films)

由于立方氮化硼综合性能仅次于金刚石,因此立方氮化硼薄膜的制备也受到重视,日本北海道工业大学的 Y. Ichinose 在射频 PCVD 中加入了热钨丝,成功地沉积了立方氮化硼薄膜,并取得了良好的附着力^[5]。Shanfield 和 Wolfson 用 NH₃ 和 ZrB,在射频 PCVD 中也沉积了立方氮化硼薄膜^[10]。

当前用 PCVD 沉积立方氮化硼首要解决的问题,就是立方氮化硼薄膜与基体的附着力问题。为了改进附着力,人们在尝试着各种方法。有人在基体与立方氮化硼之间加入过渡层,顺序为基体-B-BN-CBN;也有人在沉积 CBN 之前用 C, B, N 离子注入基体表面,然后再沉积 CBN。以上两种方法都是力图使膜层与基体在显微结构、化学键类型及分布等方面尽可能相匹配,以减少内应力,增加亲和力。也有人采用退火的后处理办法,即把沉积好的 CBN 在 873 K 下退火 20h,以减少膜层及界面内应力^[5]。以上增加附着力的方法尽管取得了一定效果,但仍具有局限性,这方面工作有待深入研究。

3. 类金刚石薄膜 (DLC films)

类金刚石是金刚石微晶和非晶碳的混合物。由于它的独特性质,例如,高硬度、高电阻率及良好的透光性,另外它对沉积工艺的要求并非像金刚石那样苛刻,所以受到了广泛重视。类金刚石薄膜可以用许多等离子体技术产生,其中包括射频和微波 PCVD,由于沉积条件的差异,沉积出的类金刚石性能也有很大差异,碳从无定形转变成类金刚石过程中,膜层性能发生很大改变。用 PCVD 制备类金刚石膜,薄膜在等离子体条件下受到大量的离子轰击。在低气压时,阴极和基体耦合、原始气体的选择都将影响膜的生长速率,但对膜的性质影响不大。气体中碳氢比值高则沉积速率也高。膜的性质主要取决于沉积过程中膜受离子轰击的程度。在低功率、高气压时,可得到氢含量高的聚合物。在高功率、低气压下放电,特别是电容耦合辉光

放电,在阴极上可得到硬度高、电阻率也很高的类金刚石薄膜。若再提高功率,则得到的是类石墨沉积物。这种碳向石墨转变,符合热力学规律,可能是由于离子撞击使膜过热造成的^[11]。

早在1976年,Whitmell等人首次用直流PCVD在阴极上沉积了类金刚石薄膜^[12],但是膜层厚度非常有限,这是由于在阴极上形成了一层绝缘的类金刚石薄膜,阻止了能量粒子对膜层的轰击所致。这以后,Holland改用射频PCVD沉积类金刚石薄膜^[13],克服了以上缺点,使薄膜在成膜过程中受到恒定轰击,结果在很多基体上都沉积了类金刚石薄膜。在过去的几年中,许多人都用类似方法成功地沉积了类金刚石薄膜。Nyaiesh等人^[14]用双射频源沉积类金刚石薄膜速率达到 $200 \text{ \AA}/\text{min}$,其中一个射频源用于分解碳氢化合物,另一个用于控制成膜过程中离子对基片的轰击程度。最近,Bonetti和Tobler建立了工业生产规模的射频PCVD装置,专门用来沉积类金刚石薄膜^[15],沉积温度可控制在 200°C 以下,沉积速率为 $2 \mu\text{m}/\text{h}$,可均匀沉积的最大面积接近于平方米量级,这是目前最令人鼓舞的沉积类金刚石薄膜的结果。

尽管类金刚石薄膜已具有很好的特性,但各国科学家仍在探索和追求更完美的金刚石薄膜,即努力从类金刚石膜中消除或减少非晶碳的影响。

4. 金刚石薄膜 (Diamond films)

PCVD技术最诱人的应用之一是合成金刚石薄膜。根据碳的相图分析,金刚石既可在高温高压下生成,也能在低温低压下生成,即分为高温高压合成法和低温低压合成法。PCVD法沉积金刚石薄膜属于低温低压合成法。用低温低压法合成的金刚石薄膜具有与天然立方金刚石完全相同的结构,因而也具有与颗粒状金刚石完全相同的性能。近几年的实践证明,用PCVD方法沉积金刚石薄膜是最成功的方法之一。在用PCVD法沉积金刚石薄膜时,尽管用的碳源和产生等离子体方式多种多样,但核心都是用等离子体将碳源物质离化,获得较大能

量的碳离子,在一定条件下将碳离子沉积在特定的基体上,形成金刚石薄膜。

一般低温低压法合成金刚石薄膜易产生石墨,故应开发一种在沉积金刚石时不产生石墨的方法,并使生长区生成的氢原子浓度大于热力学条件决定的浓度。而PCVD方法可以较好地解决上述问题,它能够增加分子激发、分解和电离,从而可以产生大量的高能态原子氢和活性粒子,促进了金刚石薄膜的生成。该方法还可以适当降低沉积温度,扩大膜的应用范围。目前主要用微波PCVD方法沉积金刚石薄膜。

1983年以来,M. Kamo等人用微波PCVD在较温和条件下,合成了几毫米厚的微晶金刚石薄膜^[16]。他所用的微波频率为 2.45 GHz ,功率为 400 W ,甲烷和氢气混合比为 $100-0.001$,总气体压力在 $0.05-400 \text{ Torr}$ 范围内,基片温度控制在 $300-1300^\circ\text{C}$,据称用此法在一小时内可在 $10 \times 10 \times 30 \text{ mm}$ 的硅片上长出几毫米厚的膜状微晶金刚石薄膜,如果延长甚至可生成 1 cm 大小的金刚石。最近,Hiraki等人用ECRPCVD在直径为 160 mm 基片上沉积了金刚石薄膜^[17]压力为 $0.01-50 \text{ Torr}$,温度为 500°C ,通以甲烷、二氧化碳和氢,形成了完整的金刚石薄膜。这是到目前为止文献报道的最成功的一次沉积,可以说已基本接近实用要求。

现在用PCVD法合成金刚石薄膜,需要解决的主要问题是:(1)提高成核密度,目前成核密度为 $10^8/\text{cm}^2$,而金刚石外延需要 $10^{10}-10^{12}/\text{cm}^2$;(2)提高金刚石的生长速度;(3)获得大面积、均匀的金金刚石薄膜;(4)提高金刚石质量,阻止石墨碳及非金刚石碳的产生;(5)降低基片温度,如果能降到 100°C 左右或者更低,意义就更大,有可能在有机物上合成金刚石;(6)寻找金刚石与哪些物质附着力好,研究过渡层。总之,由于金刚石具有许多其他物质无法比拟的优点,人工合成金刚石越来越受到人们重视。

综上所述,PCVD方法沉积超硬膜已取得可喜结果。对于通常使用的直流、射频或直

流脉冲 PCVD, 当前的首要任务是使工艺稳定可靠, 做到批量沉积, 实现商品化, 只有这样才能取得像 PVD 和 CVD 那样的社会和经济效益. 为达到这个目的, 必须对放电过程和等离子体化学反应进行深一步的探讨. 微波 PCVD 法虽然出现时间不长, 但在合成金刚石薄膜方面已显示出了许多独到之处. 它可在比射频 PCVD 法还要温和的条件下沉积. 由于频率很高, 所以对系统内气体压力控制可以大大放宽, 同样理由, 它在合成金刚石时, 也更容易获得晶态金刚石. 因此, 开展微波 PCVD 研究应提到我们的议事日程上来.

[1] 王福贞、闻立时, 表面沉积技术, 机械工业出版社, (1989), 190.
 [2] 広瀬全孝, 浜崎利彦, 应用物理, 52-8(1983), 657.
 [3] R. F. Bunshah et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 9(1972), 1385.
 [4] S. Veprek, *Thin Solid Films*, 130(1985), 135.
 [5] Y. Sun, *Surface Engineering*, 6(1990), 249.

[6] S. Z. Li et al., *Surface and Coatings Technol.*, 43/44 (1990), 1007.
 [7] S. Veprek, *Surface and Coatings Technol.*, 43/44 (1990), 154.
 [8] M. E. Gross, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9(1991), 57.
 [9] T. Wierzechon et al., Proc. 1st Int. Conf. On Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, (1988), 171.
 [10] S. Shanfield, R. Wolfson, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1 (1983), 323.
 [11] 陈拱诗, 金属表面涂层, 对外贸易教育出版社, (1988), 326.
 [12] D. S. Whitmell et al., *Thin Solid Films*, 35(1976), 255.
 [13] L. Holland, U. K. Patent No. 1582231 (August 1976).
 [14] A. R. Nyaiesh et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3 (1985), 610.
 [15] R. S. Bonetti, M. Tobler, *Oberfläche Surface*, 9(1988), 18.
 [16] M. Kamo et al., Extended Abstr. 2nd Diamond Symp., Tokyo, (1987), 1.
 [17] A. Hiraki et al., *Surface and Coatings Technol.*, 43/44(1990), 10.

激光单原子探测方法探矿科研工作新进展

清华大学激光单原子探测实验室用电热原子化激光共振电离—飞行时间质谱仪(ETARI-TOFMS)成功地将山东胶东地区的壤中气吸附体地质样品中的超微量金 ($10^{-10} \sim 10^{-12} \text{g/g}$) 含量测量出来. 直接通过测量土壤中间隙气体内含金量的分布来勘探地下深部的金矿床是地质学家提出的一种新的、有效的化(学)探(矿)方法和理论. 这种设想很诱人, 但一直未能实现. 因为壤中气含有的微量金太低(大约是 ppt, 即 10^{-12}g/g 量级), 已有的各种超痕量测量技术方法所具有的探测灵敏度(大约是 ppb 量级, 即 10^{-9}g/g) 都无法测出如此低含量的金. 因此, 国内外的地质学家都是殷切盼望出现一种新的高技术, 帮助实现这“梦寐以求”的找金愿望. 这次, 该实验室在国内外首次实现了直接测量壤中气内的极低含量金.

这个实验室还用溅射原子化激光共振电离—

飞行时间质谱仪(SIRI-TOFMS)成功地将山东招远地区矿石样品中金颗粒的纵向粒度分布测量出来了, 这在国内外也是第一次. 地质学家们提出的成矿和找矿理论认为, 根据矿石中金颗粒(微米~几十微米量级)粒度的纵向和横向分布可有助于推断地下深部金矿脉的“走向”, 这对于判断深部金矿的储量和矿脉是极其重要. 但要取得这些数据就需要高分辨率、高探测灵敏度的微区分析新技术手段. 已有的微区分析手段(如扫描电镜或探针等)都因灵敏度太低, 并且无法纵向剥离矿样而不能实现此要求. 因此, 这项成果是一项重要的突破. 目前, 拟在此基础上, 再进一步实现离子束径为微米(目前是 $10 \sim 20 \mu\text{m}$) 的微区横向粒度的分析, 从而进一步丰富微区分析数据的内涵, 获得更多的有关成矿、找矿方面的信息.

(清华大学现代应用物理系 陈陡延)