






# 物理气相沉积技术

耿树江

东北大学 材料与冶金学院

Email: [gengsj@smm.neu.edu.cn](mailto:gengsj@smm.neu.edu.cn)

Tel: 15998247610

-  1. 物理气相沉积简介
-  2. 真空蒸发镀
-  3. 真空溅射镀
-  4. 离子镀
-  5. 真空镀膜功能实例

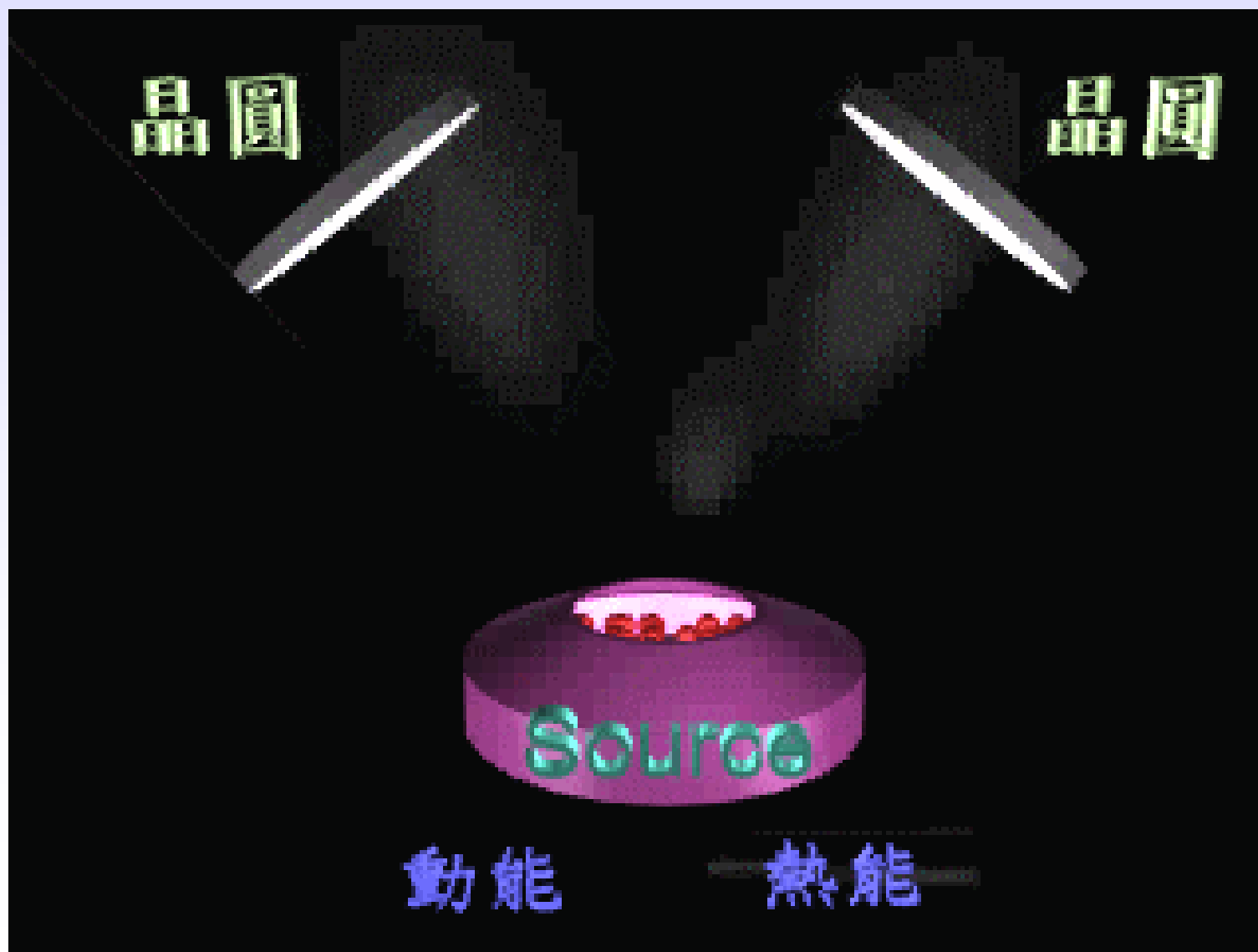
## Physics Vapor Deposition, PVD

**PVD 概念：**在真空度较高的环境下，通过加热或高能粒子轰击的方法使源材料逸出沉积物质粒子（可以是原子、分子或离子），这些粒子在基片上沉积形成薄膜的技术。（物质直接从气态向固态转化的结果）

### PVD的三个关键过程：

气相物质的	{	<u>产生</u>	→ 从源材料发射粒子（气相原子、分子、离子）
		<u>输运</u>	→ 激发粒子输运到基片
		<u>沉积</u>	→ 气相粒子在基片上成膜（凝结、形核、长大）

# 物理气相沉积



# 真 空



**1标准大气压=760mmHg**

**=760Torr**

**=1.013 × 10<sup>5</sup>Pa**

**1Torr=133.3Pa**

● 粗真空  $1.013 \times 10^5 \sim 1.333 \times 10^3 \text{ Pa}$

● 低真空  $1.333 \times 10^3 \sim 1.333 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

● 高真空  $1.333 \times 10^{-1} \sim 1.333 \times 10^{-6} \text{ Pa}$

● 超高真空  $1.333 \times 10^{-6} \sim 1.333 \times 10^{-10} \text{ Pa}$

● 极高真空  $< 1.333 \times 10^{-10} \text{ Pa}$

真空定义：  
密闭容器内低于1  
个大气压的空间。

完全没有任何东西  
的空间称为“绝对  
真空”。

## PVD的工程分类（基于气相粒子发射方式不同）

 **真空蒸镀**

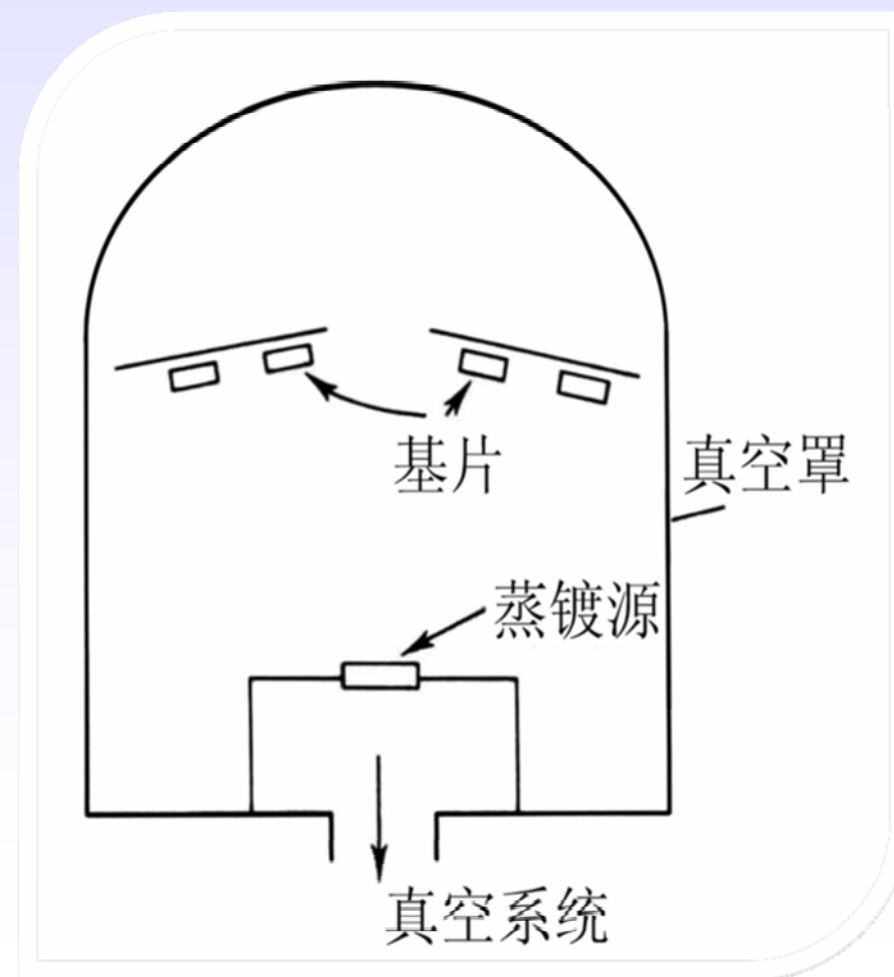
 **真空溅射**

 **离子镀**

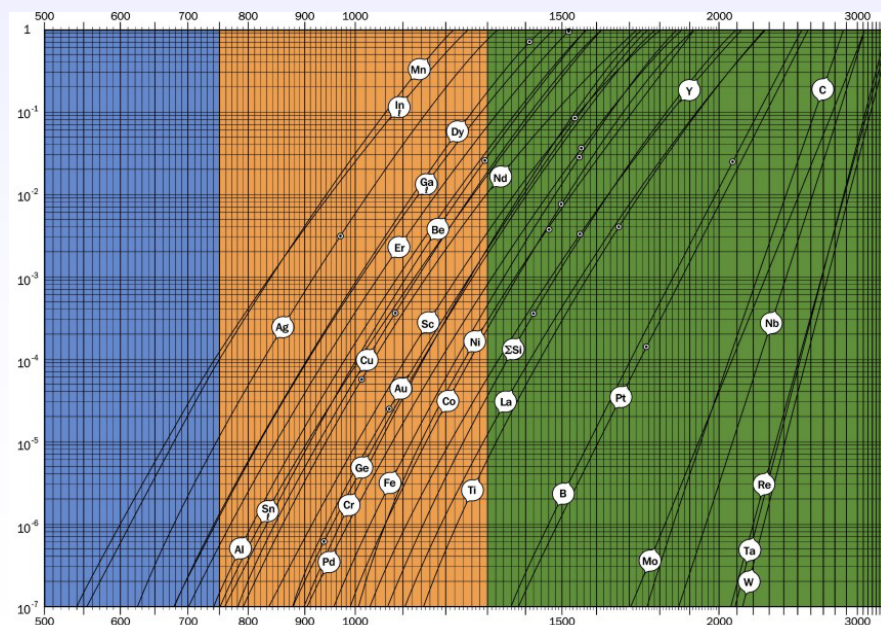
**PVD应用：**用于电子、航空、化工、塑料、光学、原子能、机械、交通、船舶、发电等行业领域中耐蚀、耐磨、耐热、装饰以及表面具有某些特殊理化性能要求的零部件和刀具、磨具、材料表面强化与改性及其表面合金化等方面。

## 蒸镀: Evaporation Deposition

- 真空条件下通过加热蒸发某种物质使其沉积在固体表面;
- 常用镀膜技术之一;
- 用于电容器、光学薄膜、塑料等的镀膜;
- 具有较高的沉积速率, 可镀制单质和不易热分解的化合物膜。









# 物理气相沉积

## 2、材料分类（基于蒸发特性）：

### ① 易升华材料 (如: Cr)：

$T < T_m$  时,  $P_e$  就已很高 ( $\gg 0.1$  Pa)  $\rightarrow$  升华

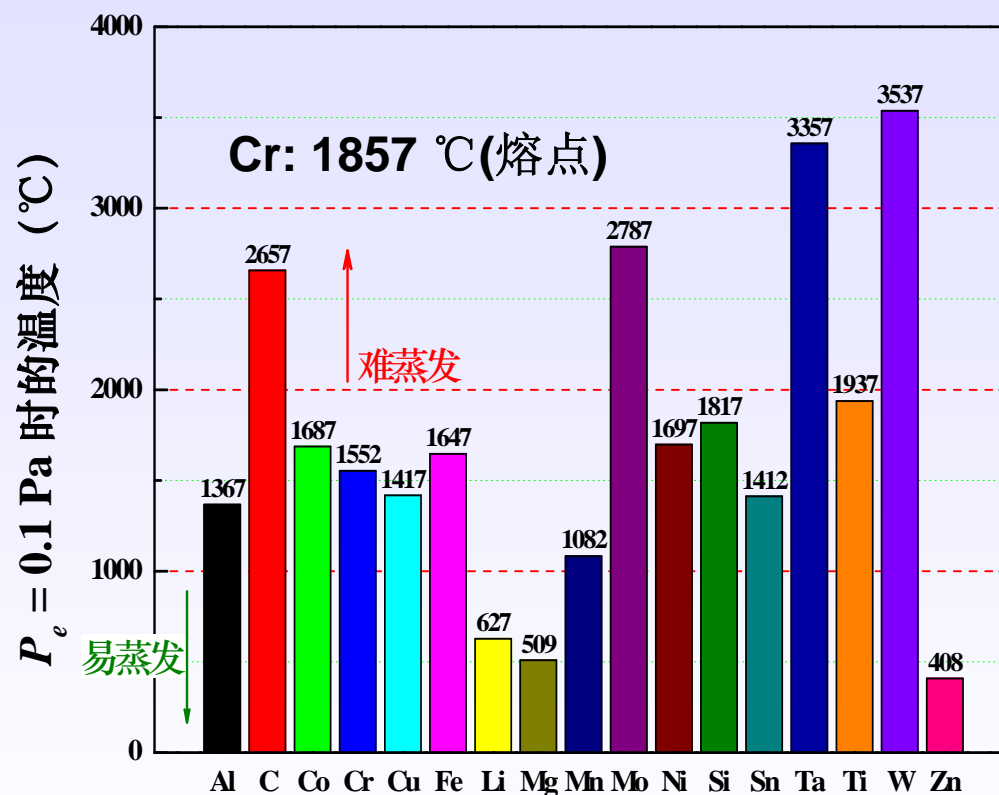
### ② 难升华材料 (石墨):

无  $T_m$ , 升华温度 ( $T_s$ ) 又很高  
 $\rightarrow$  往往需借助电弧等高温放电热源才能蒸发!

### ③ 液态蒸发材料 (大多数金属):

$T = T_m$  时,  $P_e$  仍较低 ( $P_e < 0.1$  Pa),

但可以继续  $\uparrow T$  获得高的  $P_e$  !  
 $\rightarrow$  需加热到  $T_m$  以上一定温度才能实现蒸发!



蒸发物质

Al: 660 °C

Fe: 1535 °C

W: 3410 °C

Ta: 2996 °C

Mo: 2917 °C

## 1.2 蒸发沉积装置

### 一、概述：

1、基本系统构成：

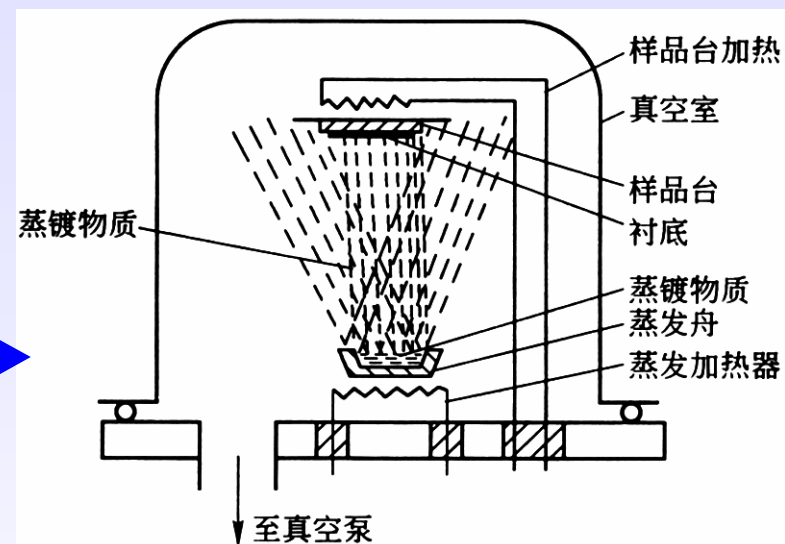
- 真空室
- 蒸发源或蒸发加热装置
- 基片架及基片加热装置

2、蒸发源的作用：

- 热源 → 提供热量 ( $\uparrow T \Rightarrow P_{ei} \uparrow$ )
- 容器 → 支承待蒸发材料  $\xrightarrow{\text{要求}} P_{ec}$  极小 (尽量不蒸发)

3、蒸发设备及方法的主要分类：

电阻加热蒸发	电阻热
闪烁蒸发	同上
电子束蒸发	电子束轰击
激光熔融蒸发	激光
电弧蒸发	电弧
.....	



# 物理气相沉积

## 1.2 蒸发沉积装置

### 二、电阻加热蒸发：

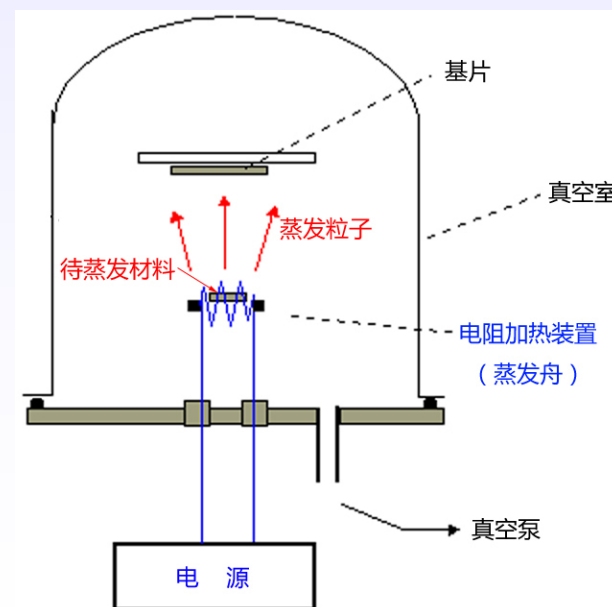
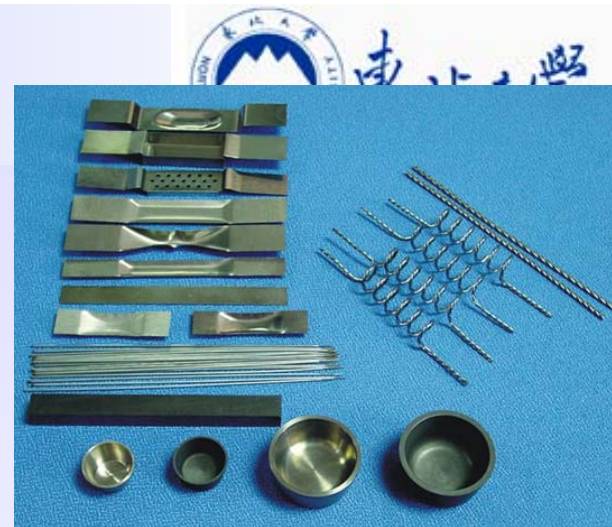
将待蒸发材料放置在电阻加热装置中，利用电阻热加热待沉积材料提供蒸发热使待蒸发材料气化的蒸发沉积技术。

**1、支撑加热材料：**可做成丝、箔片、筐、碗等形状，常采用金属W、Mo等高 $T_m$ 、低 $P_e$ 材料。

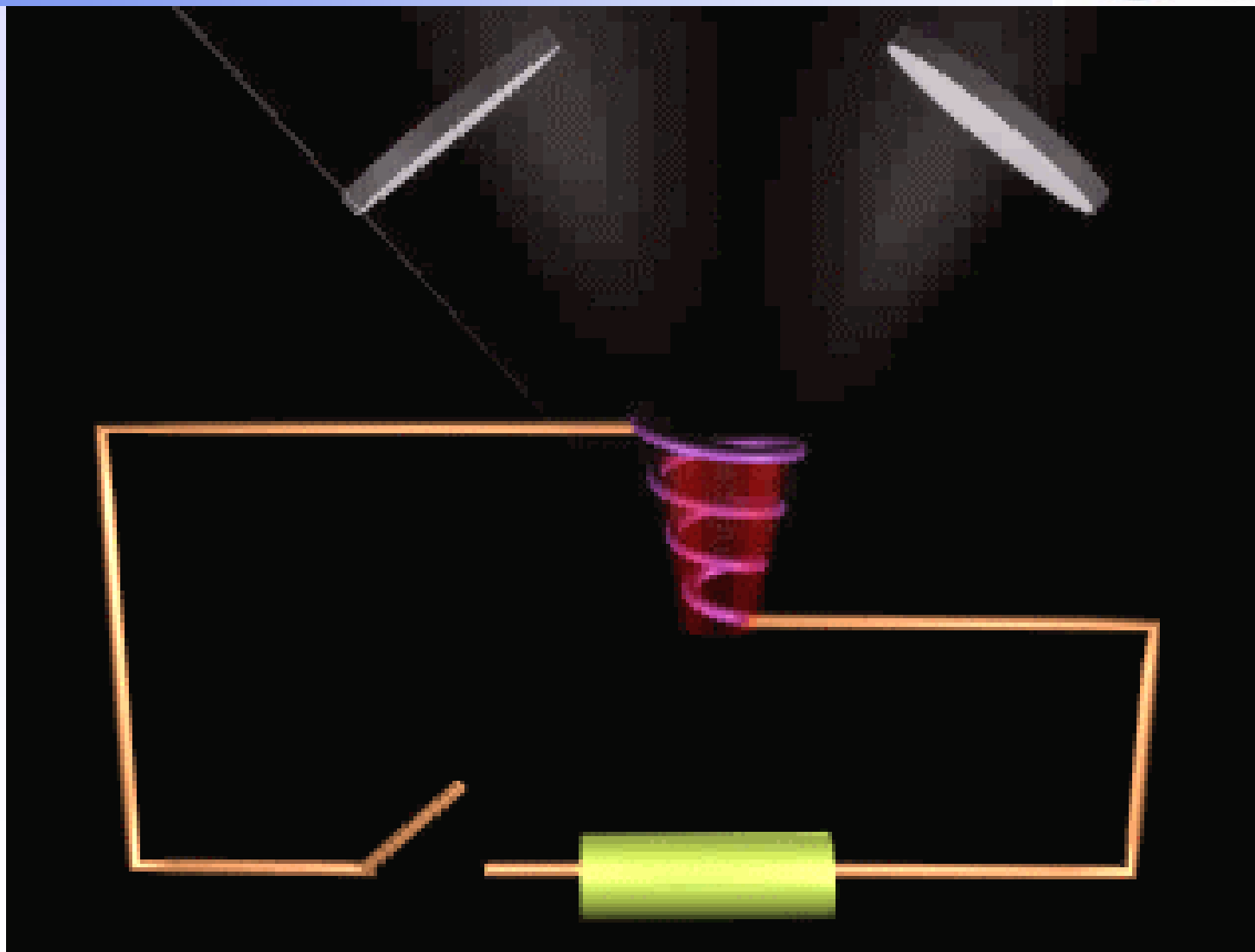
**2、应用：**是制备单质金属、氧化物、介电材料和半导体化合物薄膜最常用的蒸发方法。

### 3、主要问题：

- ① 支撑材料与蒸发物之间可能会发生反应；
- ② 一般工作温度在1500~1900 °C，难以实现更高蒸发温度，所以可蒸发材料受到限制；
- ③ 蒸发率低；
- ④ 加热速度不高，蒸发时待蒸发材料如为合金或化合物，则有可能分解或蒸发速率不同，造成薄膜成分偏离蒸发物材料成分。



电阻加热蒸发沉积装置



## 电阻加热法

## 1.2 蒸发沉积装置

### 三、闪烁蒸发：

待蒸发材料以粉末形式被送入送粉机构，通过机械式或电磁式振动机构的触发，被周期性少量输送到温度极高的蒸发盘上，待蒸发材料瞬间蒸发形成粒子流，随后输运到基片完成薄膜的沉积。

#### 1、蒸发温度：

→ 与电阻加热蒸发基本相同 (1500~1900 °C)。

#### 2、主要改进：

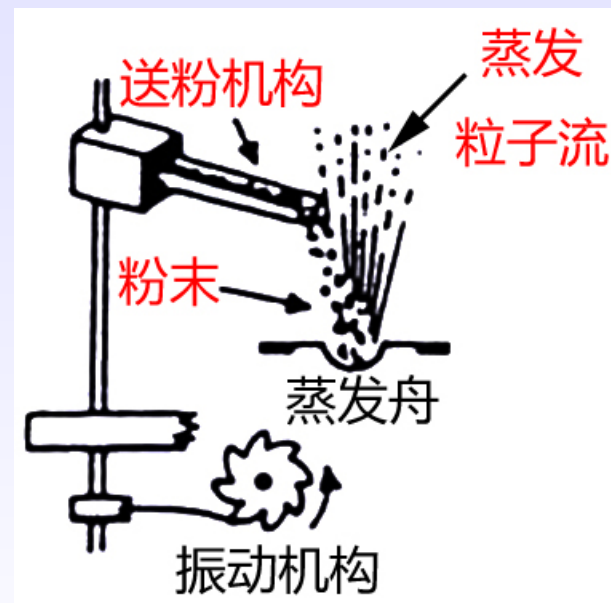
→ 解决了薄膜成分偏离源材料组分的问题！

#### 3、应用场合：

→ 制备蒸发温度较低的半导体、金属陶瓷和氧化物薄膜。

#### 4、主要问题：

- ① 蒸发温度依然有限；
- ② 待蒸发材料是粉末态，易于吸附气体且除气难度较大；
- ③ 蒸发过程中释放大量气体，易导致“飞溅”，影响成膜质量。



闪烁蒸发装置示意图

# 物理气相沉积

## 1.2 蒸发沉积装置

**四、电子束蒸发：**采用电场 (5~10 kV) 加速获得高能电子束，在磁场作用下聚焦到蒸发源材料表面，实现对源材料的轰击，电子的动能转换为源材料的热能，从而使材料气化蒸发。

1、初衷：

→ 为克服电阻加热蒸发的缺点而引入：

整体式加热：蒸发物-坩锅反应  
能量不集中：蒸发速率低  
蒸发温度低：可蒸发材料受限

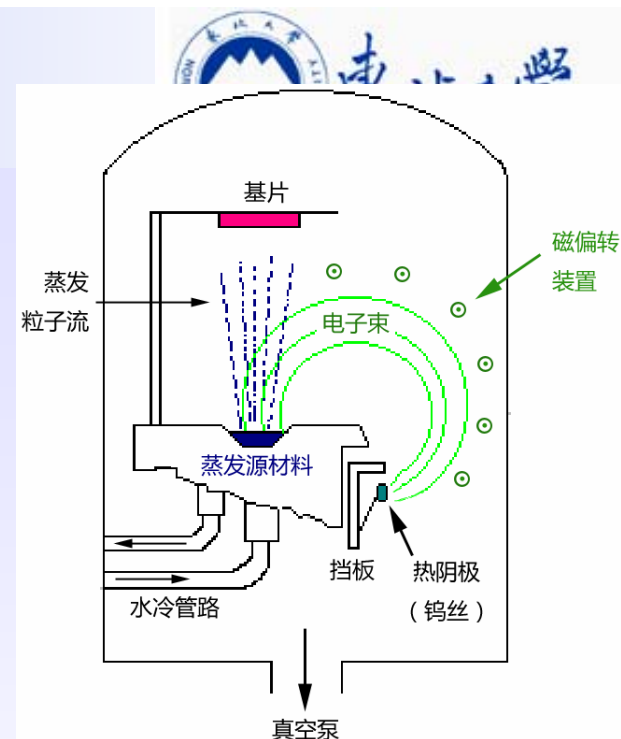
2、电子枪分类 (电子发射机制不同)：

- ① 热阴极型 → 由难熔金属制成的灯丝发射热电子；
- ② 空心阴极型 → 由惰性气体电离形成的等离子体引出电子。

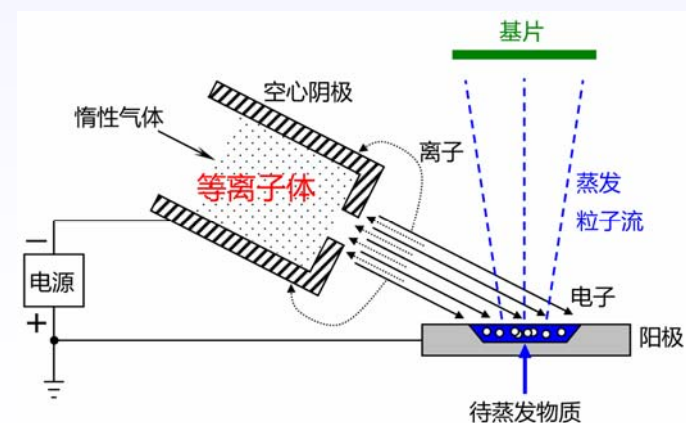
3、应用场合：适用于高纯度、高熔点、易污染薄膜材料的沉积。

4、优、缺点：

- ① 加热温度高，可蒸发任何材料；
- ② 可避免来自坩锅、加热体和支撑部件的污染；
- ③ 电子束的绝大部分能量会被坩锅的水冷系统带走，热效率较低；
- ④ 过高的加热功率会对薄膜沉积系统造成强烈的热辐射；
- ⑤ 电子枪系统复杂，设备昂贵。

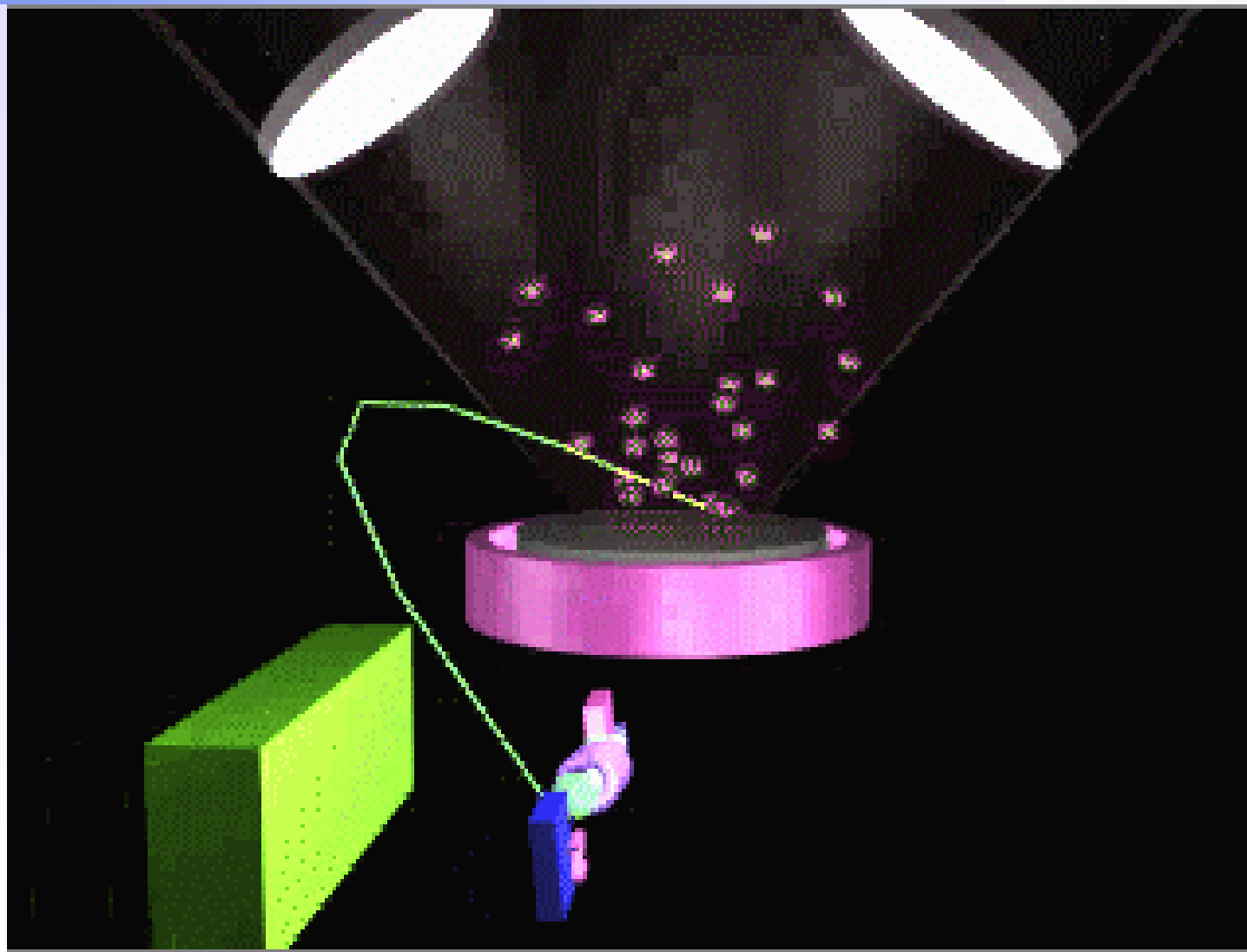


a) 电子束蒸发装置 (热阴极电子枪)



b) 采用空心阴极电子枪的蒸发装置





电子轰击法



## 1.2 蒸发沉积装置

### 五、激光蒸发：

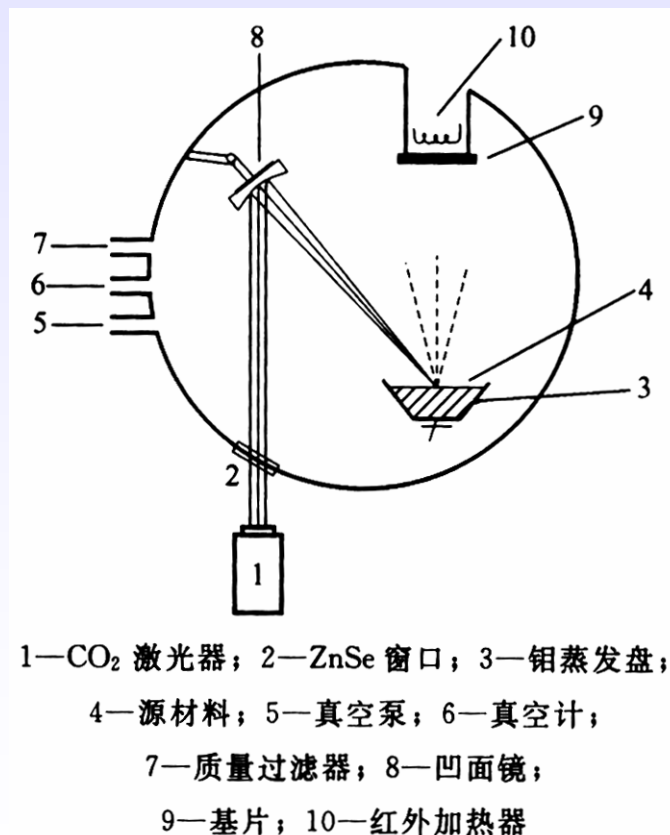
采用激光作为热源照射待蒸发材料，实现其蒸发和沉积。

#### 1、蒸发装置：

→ 见右图。

#### 2、主要优点：

- ① 热源清洁，无来自加热体的污染；
- ② 表面局部加热，无来自支撑物的污染；
- ③ 聚焦可获得高功率，可沉积陶瓷等高熔点材料以及复杂成分材料（瞬间蒸发）；
- ④ 光束集中，激光装置可远距离放置，可安全沉积一些特殊材料薄膜（如高放射性材料）；
- ⑤ 可引导激光束，实现多源同步或有序蒸发；
- ⑥ 脉冲激光可实现超高功率脉冲加热，实现超高温瞬时蒸发。



激光蒸发装置示意图

# 物理气相沉积

## 1.2 蒸发沉积装置

### 六、电弧放电加热蒸发：

采用真空电弧作为蒸发热源，电源可以是直流或交流。

1、蒸发装置：见右图。

2、主要优点：

- ① 与电子束蒸发类似，可避免加热体/坩锅材料蒸发污染薄膜；
- ② 加热温度高，可沉积难熔金属和石墨 (蒸发源即电极，须导电)；
- ③ 设备远比电子束蒸发简单，成本较低。

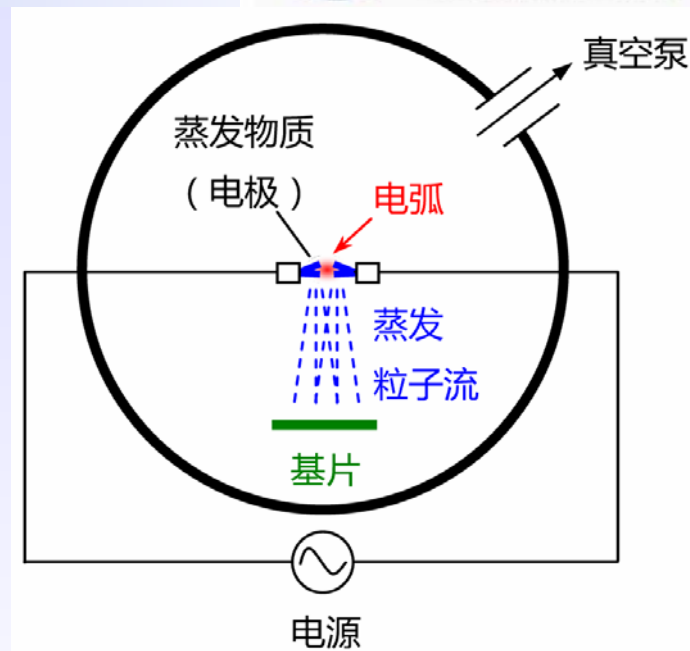
3、主要问题：

电弧放电会产生  $\mu\text{m}$  大小的颗粒飞溅，影响薄膜的均匀性和质量。

4、主要应用：沉积高熔点难熔金属及其化合物薄膜、碳材料薄膜 (如DLC薄膜)。

**类金刚石薄膜 (DLC)：**它具有硬度高、介电常数高、摩擦系数低、高耐磨性、良好的电绝缘性以及良好的化学惰性、导热性能和较好的生物相容性而在机械耐磨涂层、微电子机械系统、光学窗口等方面具有广阔的应用前景。

。 DLC 膜是由少量 $\text{sp}^2$ 键和大量 $\text{sp}^3$ 键组成的非晶碳膜。



电弧加热蒸发装置示意图

# 物理气相沉积

## 2 溅射沉积技术

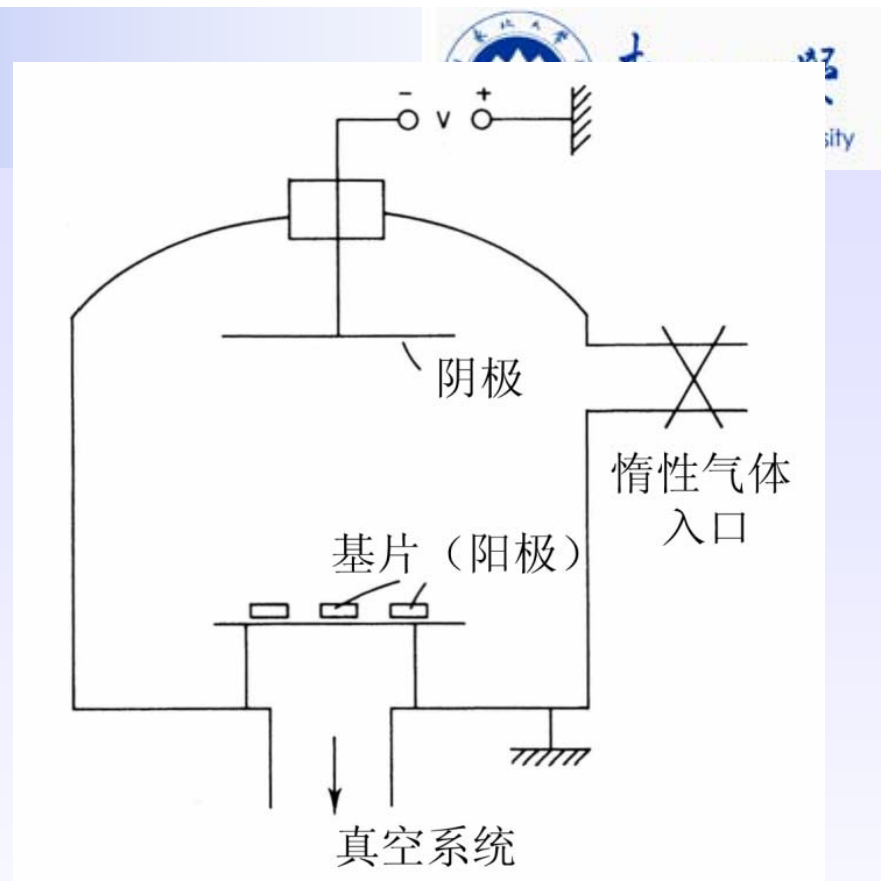
### 2.1 溅射的基本概念及原理

#### 一、溅射与溅射镀膜概述：

##### 1、溅射 (Sputtering):

一定温度下，固体或液体受到高能离子轰击时，其中的原子有可能通过与高能入射离子的碰撞获得足够能量而从表面逃逸，这种从物质表面发射原子的方式被称为**溅射**。

**！发现：**1852年首次被 [Grove](#) 在对辉光放电的研究中发现。



## 一、溅射与溅射镀膜概述：

### 2、基本过程：

- ① 自由电子被电场加速飞向阳极，与路遇的放电气体（通常是惰性气体 — Ar气）碰撞，使之失去外层电子而电离，并释放出 $\text{Ar}^+$ 和自由电子；
- ②  $\text{Ar}^+$ 受到电场加速飞向置于阴极的靶材，撞击出靶材原子，以及二次电子，使自由电子数 $\uparrow$
- ③ 电子在飞行过程中，还可能与 $\text{Ar}^+$ 相撞，使之恢复中性状态，但此过程中电子由激发态回到基态，需要放出能量，这部分能量以发射光子形式释放。因有大量光子释出，放电形成的等离子体出现了发光现象，这就是所谓的“辉光”放电

## 一、溅射与溅射镀膜概述：

### 3、溅射与蒸发的根本区别：

沉积粒子来自高能离子的轰击作用，溅射粒子的高动能特征贯穿于三个基本沉积过程！

复习：PVD 实现薄膜沉积的三阶段 → 气相物质的

{	产生(发射源材料粒子)	{ 蒸发：热逸出
		{ 溅射：碰撞弹出
	运输	
{	沉积	

比较：① 蒸发：依靠源材料的晶格振动能克服逸出功形成沉积粒子的热发射，  
即：外加能量(电阻/电子束/激光/电弧/射频)加热 →  $\uparrow$ 晶格振动能 → 克服逸出功 → 气态逸出

② 溅射：高能离子输入动能 → 弹性碰撞传递能量 → 更高动能粒子逸出(碰撞发射！)

即：溅射是高能轰击粒子(离子)与靶材原子间动能/动量传递的结果！

证据：① 溅射产物粒子以一定空间角发射，且与入射离子的方向有关；  
② 单个入射离子轰击出的产物粒子数与入射离子的能量/质量都有关； → 均可用弹性碰撞理论解释！  
③ 溅射产物粒子的平均速度  $\gg$  蒸发出的粒子。



# 物理气相沉积



## 一、溅射与溅射镀膜概述：

### 4、溅射镀膜何以实现？

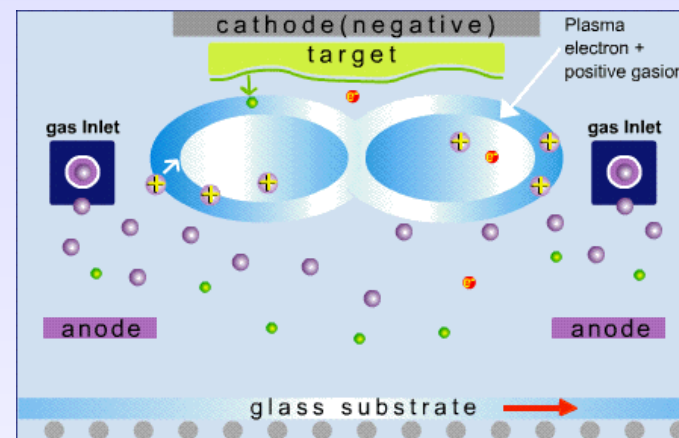
气体放电 → 等离子体 → 带电离子 → 电场作用 → 离子加速  
→ 高能离子 → 撞击靶材 → 溅射 → 发射靶材原子 → 飞向基板  
→ 形成沉积 → 获得薄膜！

### 5、离子轰击固体表面的各种物理过程：

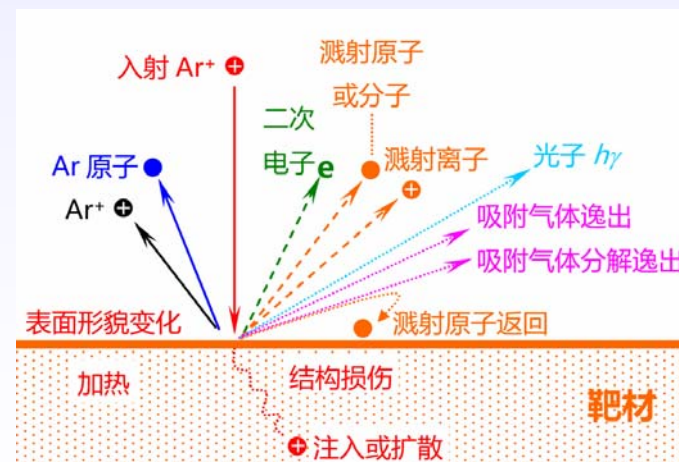
- 1) 入射离子弹出；
- 2) 入射离子注入；
- 3) 二次电子、溅射原子/分子/离子、光子从固体表面释出；
- 4) 轰击 → 固体表面刻蚀、温升、结构损伤；
- 5) 表面吸附气体分解、逸出；
- 6) 部分溅射原子可能返回。

轰击后的物理现象主要取决于入射离子的能量 ( $E_i$ ):

$E_i$  { 较低 → 入射离子沉积为主(离子束沉积)  
适中 → 碰撞弹出(溅射出)靶材原子  
很高 → 入射离子注入(离子注入改性、掺杂)



溅射镀膜的实现过程



离子轰击固体表面的各种物理现象

由于：轰击离子的能量/产率  $\xrightarrow{\text{取决于}}$  离子的产生过程  $\xrightarrow{\text{取决于}}$  气体放电/等离子体的产生过程，

因此：气体放电/等离子体的产生是溅射的基础 → 需首先予以关注和澄清！

# 物理气相沉积

## 二、放电系统的构成与放电条件：

- 1、系统构成：
- 真空室及真空泵
  - 电极及高压电源
  - 放电气体及其流量控制装置

## 2、放电条件：

### ① 真空环境：

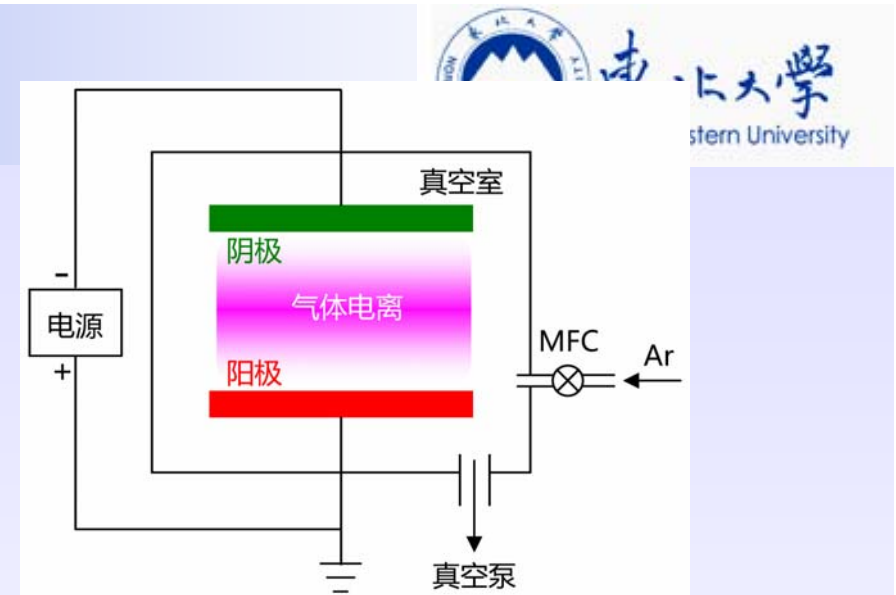
→  $P = 10^{-1} \sim 10^2 \text{ Pa}$  !

### ② 放电气体：

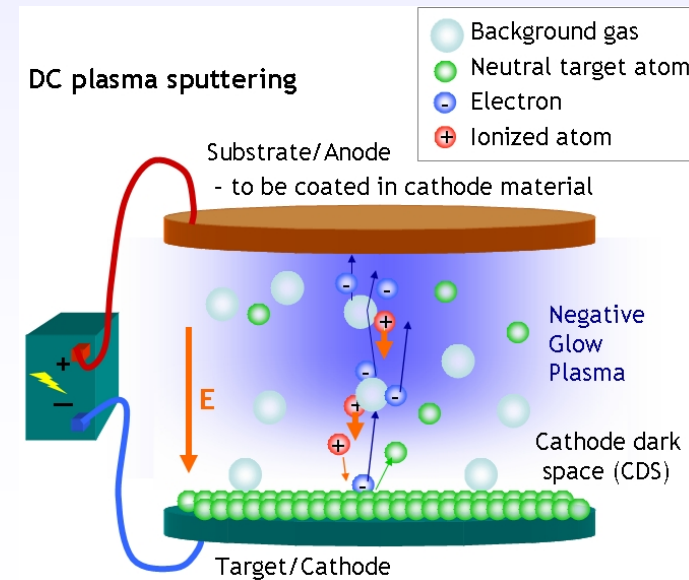
→ 需要充入惰性气体 (一般为Ar气)!

### ③ 外加电场：

→ 在其作用下，电子被加速并与放电气体分子碰撞，这种碰撞使放电气体被电离，形成阳离子 ( $\text{Ar}^+$ ) 和自由电子 ( $e$ )，并分别在电场作用下被加速，进而飞向阴极 (靶材) 和阳极。



最简单的二极直流辉光放电系统



直流放电体系模型



## 三、放电过程与典型伏安特性曲线：

### 1、放电区域的划分：

→ 随放电电流  $\uparrow$ ，依次经历三阶段：

无光放电区 → 辉光放电区 → 弧光放电区！

### 2、放电过程分析：

#### 1) 无光放电区：因放电中无可见光辐射而得名！

##### ① AB段：载流子加速阶段！

- 少量自发离化产生的带电粒子被电场加速；
- $\uparrow$ 电压  $V \rightarrow$  游离电离粒子速度  $\uparrow \rightarrow$  电流  $I \uparrow$

##### ② BC段：加速饱和段

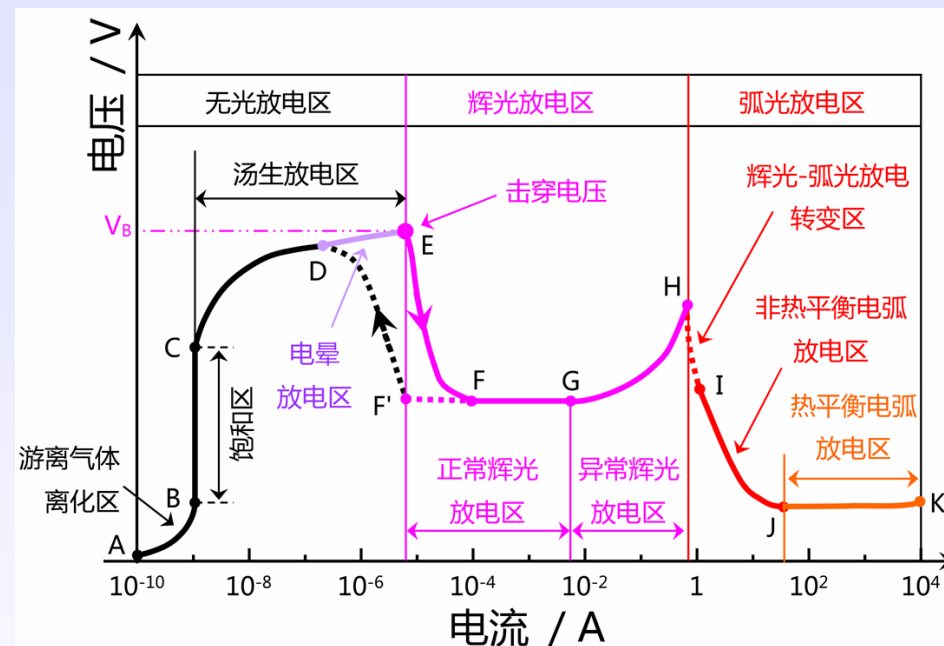
- 上述电离粒子速度达到饱和  $\rightarrow$  继续  $\uparrow V$ ， $I$  却保持不变 (饱和)！

##### ③ CD段：汤生放电区 (Townsend Region)：碰撞电离阶段！

- 继续  $\uparrow V \rightarrow$  带电离子和电子的动能  $E_k \uparrow \rightarrow$  能碰撞电离气体分子的电子数  $\uparrow \rightarrow$  电离出大量  $e_{II}$  和阳离子  $\rightarrow$  载流子数量  $\uparrow\uparrow \rightarrow I \uparrow\uparrow$ ，但同时  $V$  只是轻微  $\uparrow$

##### ④ DE段：电晕放电区 (Corona Region)：

- 电极尖端出现跳跃的电晕光斑 (局部电场强度极高，导致电晕放电！)



直流气体放电的伏安特性曲线及放电区域划分

## 三、放电过程与典型伏安特性曲线：

### 2、放电过程分析：

1) 无光放电区：因放电中无可见光辐射而得名！

#### ⑤ EF段：气体击穿区，雪崩放电！

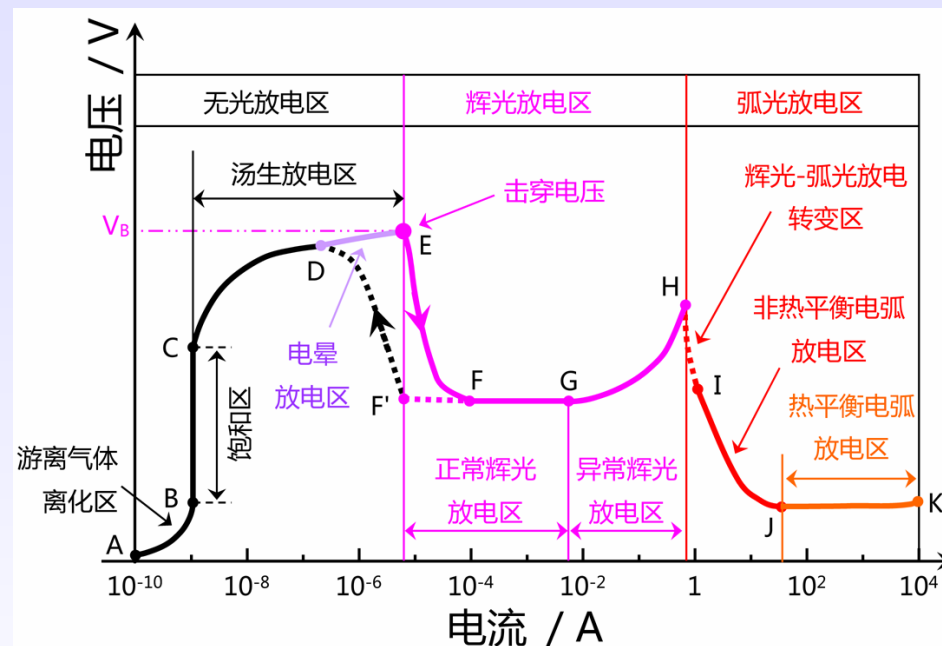
- $V > V_B$  (击穿电压) → 气体突然发生放电击穿而形成雪崩放电；
- 气体中荷电粒子浓度 $\uparrow\uparrow$  → 开始形成等离子体；
- 等离子体的  $R$  随电离度 $\uparrow$ 而 $\downarrow\downarrow$  →  $I \uparrow$ ,  $V$  反而 $\downarrow\downarrow$
- 同时放电由尖端等不规则位置向整个表面扩展！

2) 辉光放电区：因电极间有明亮辉光出现而得名！

原因：电子与原子/阳离子碰撞，碰撞电子或获得能量跃迁到高能态的外层电子回到基态，并以光子形式释放能量，从而形成辉光。

#### ⑥ FG段：正常辉光放电区，辉光区域向整个电极之间空间扩展！

- 等离子体自持放电，并趋于饱和；
- 辉光区域向整个电极间空间扩展；
- 载流子数量不断 $\uparrow$  →  $V = \text{const}$ ，而  $I \uparrow$ ；
- 辉光亮度不断升高；
- 到G点后，辉光区域充满两极之间空间。



## 三、放电过程与典型伏安特性曲线：

### 2、放电过程分析：

#### 2) 辉光放电区：

##### ⑦ GH段：异常辉光放电区，溅射工作段！

- 越过G点后，辉光区已布满两极间的整个空间；
- 继续↑电源功率 →  $I$  随  $V$  ↑ 而单调↑；
- 实际上进入过饱和辉光放电阶段！

注意：该阶段因下列理由而成为溅射镀膜的工作阶段：

- 1)  $I$  随  $V$  ↑ 而↑，可通过放电电压控制放电电流；
- 2) 可提供分布区域大而均匀的等离子体；
- 3) 利于实现大面积均匀可控的薄膜沉积。

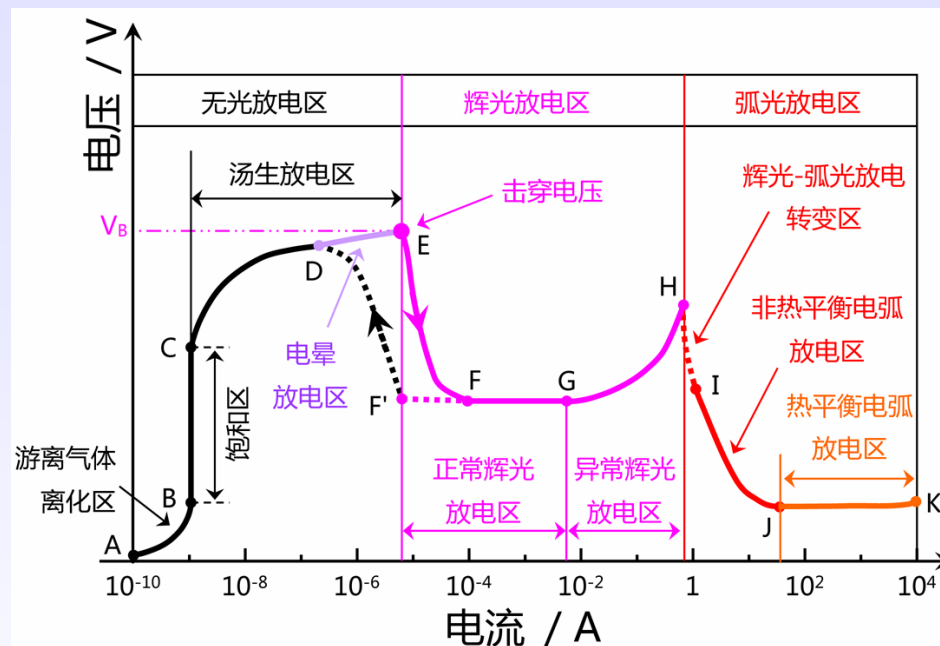
#### 3) 弧光放电区：电弧放电阶段！

##### ⑧ HI段：电弧击穿区，放电由辉光转为弧光放电！

##### ⑨ IJ段：低温等离子电弧放电区（非热平衡电弧放电区）

- 等离子体分布区域急剧收缩，阴极表面出现很多孤立阴极斑点；
- 斑点内载流子密度极高，电流密度  $>10^8 \text{A/cm}^2$  → 局部短路、高温，整体电阻↓↓ →  $I$  ↑， $V$  反而↓↓

##### ⑩ JK段：高温热平衡电弧放电区： $T_p$ 不断↑而形成 → $V$ 不变而 $I$ 不断↑（载流子密度再次↑，焊接、喷涂用）



## 四、辉光放电区的分布：

### 1、总体特征：

→从阴极到阳极：辉光区与暗区交替出现！

### 2、具体现象 (从阴极到阳极)：

#### ① 阿斯顿暗区：第一个暗区！

■ 该区内电子能量低，很难因碰撞而释放出光子。

#### ② 阴极辉光区：第一个辉光区！

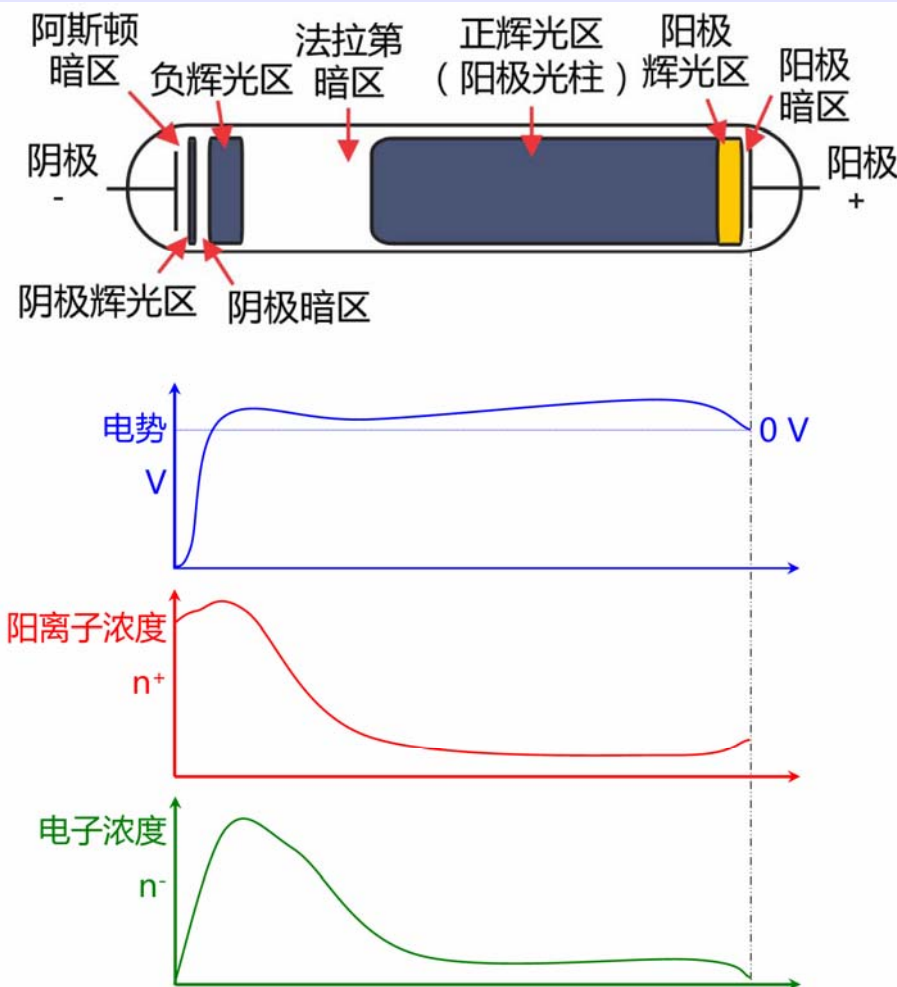
■ 通过阿斯顿暗区后，电子加速获得高动能，碰撞电离气体，并不断与阳离子湮灭产生光子。

#### ③ 阴极暗区：又称Crookes暗区！

■ 电子/离子主要加速区，区内的电势差最大；  
■ 该区电子碰撞后能量再次下降，不能电离气体。

#### ④ 负辉光区：第二个辉光区，基片放置区域！

■ 电子在阴极暗区加速，在此区碰撞释放动能；  
■ 碰撞产生高浓度正离子，正离子浓度最高；  
■ 电子湮灭几率 $\uparrow$  → 产生大量光子 → 辉光最强区；  
■ 区内电势差 $\rightarrow 0$ ，溅射镀膜过程中，基片通常被置于此区域内，并与阳极一起接地。  
■ 只有少量电子能穿过该区继续飞向阳极。



辉光放电区的空间分布特征及划分

## 四、辉光放电区的分布：

### 2、具体现象 (从阴极到阳极)：

#### ⑤ 法拉第暗区：第三个暗区！

■  $n^+$ 、 $n^-$  ↓↓，且电子能量 ↓，暗区再度形成。

#### ⑥ 正辉光区：又称阳极光柱！

#### ⑦ 阳极辉光区

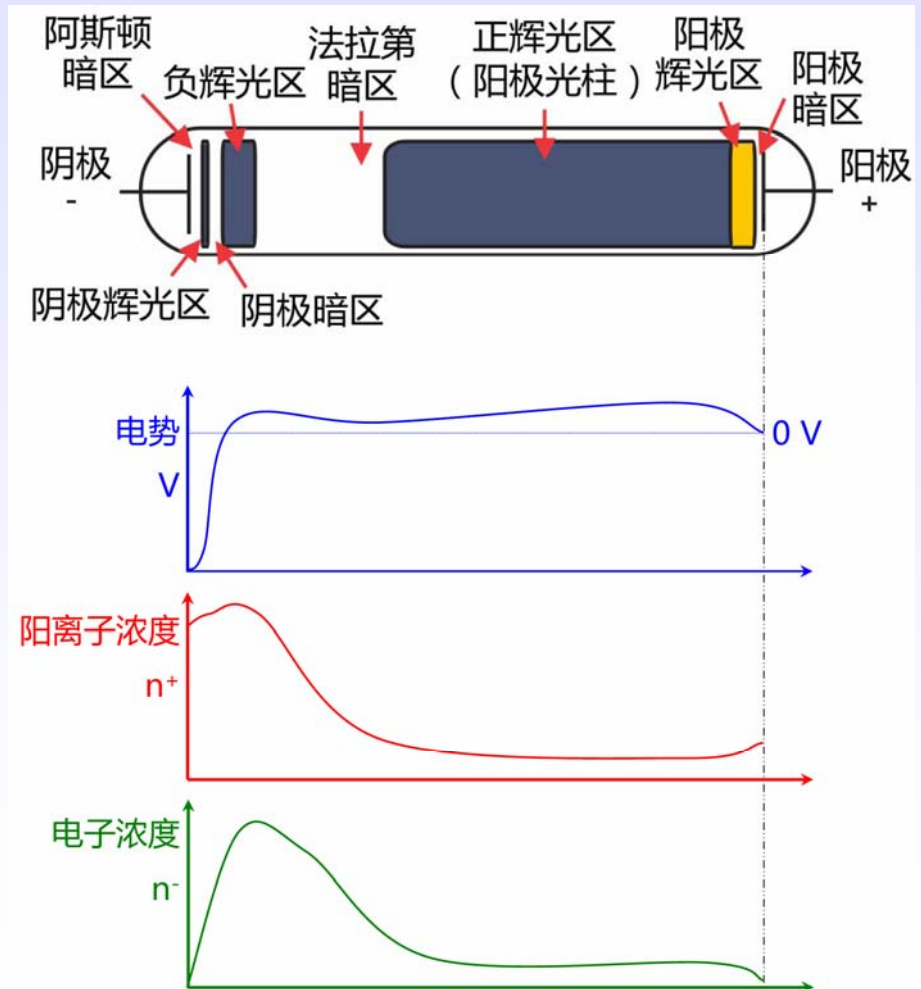
#### ⑧ 阳极暗区

■ 由于溅射镀膜时，基片往往与阳极一起接地而处于零电位，且放置在负辉光区，后面四个区域基本不会出现，也不影响溅射镀膜过程！

### 3、辉光放电等离子体的特点：

- ① 与电弧等离子体相比，荷电粒子浓度及能量都较低；
- ② 需要较高的放电电压，一般  $> 1000 \text{ V}$ ；
- ③ 等离子体中重粒子能量  $\ll$  电子能量；
- ④ 电子温度很高，而其它粒子温度很低；

例如：辉光放电等离子体的当地温度一般  $< 1000 \text{ K}$ ，但其电子动能可达  $1\text{-}10 \text{ eV}$





## 2.3 溅射沉积技术的主要优、缺点

### 一、优点 (与蒸发技术相比):

- 1、可溅射沉积任何能做成靶材的材料，特别是高熔点材料 (如：石墨、Ti、Ta、W、Mo等)；
- 2、由于沉积原子能量较高，薄膜组织均匀致密，与基片的结合力较高；
- 3、制备合金薄膜时，成分控制容易保证；
- 4、利用反应溅射技术，容易实现化合物薄膜沉积；
- 5、薄膜的物相成分、梯度、膜厚控制精确，工艺重复性好；
- 6、沉积原子能量较高，还可以改善薄膜对复杂形状表面的覆盖能力，降低薄膜的表面粗糙度。

### 二、主要缺点:

- 1、沉积速率不高；
- 2、等离子体对基片存在辐射、轰击作用，不但可引起基片温升，而且可能形成内部缺陷。

## 3.2.4 溅射沉积装置简介

### 一、分类及主控工艺参数:

1、分类：① 按电极特性不同，可分为：

{	直流溅射	{ 传统二极溅射 三极 / 四极溅射
	磁控溅射	
	射频溅射	

## 2.4 溅射沉积装置简介

### 一、分类及主控参数:

#### 1、分类:

- ② 按靶材性质不同, 可分为:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{直流溅射} - \text{靶材为金属或半金属导体} \\ \text{射频溅射} - \text{靶材为绝缘体或半导体} \end{array} \right.$
- ③ 沉积物性质不同, 可分为:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{常规溅射} - \text{沉积物质为纯元素靶材或不同纯元素靶材的合金} \\ \text{反应溅射} - \text{通入反应性气体, 可沉积靶材与气氛的化合物} \end{array} \right.$

#### 2、主要工艺控制参数:

- $$\left\{ \begin{array}{l} \text{电源功率参数} \left\{ \begin{array}{l} \text{靶电流} \\ \text{靶电压} \\ \text{靶功率} \end{array} \right. \\ \text{离化气体和反应气体参数} \left\{ \begin{array}{l} \text{流量} \\ \text{分压} \end{array} \right. \\ \text{真空系统参数: 主要是真空度} \\ \text{基片相关参数} \left\{ \begin{array}{l} \text{温度} \\ \text{转速} \\ \text{偏压} \end{array} \right. \end{array} \right.$$



## 2.4 溅射沉积装置简介

### 二、直流溅射：

1、二极系统：（前面已结合辉光放电原理介绍）

2、三极/四极系统：是在二极系统基础上的一种改进！

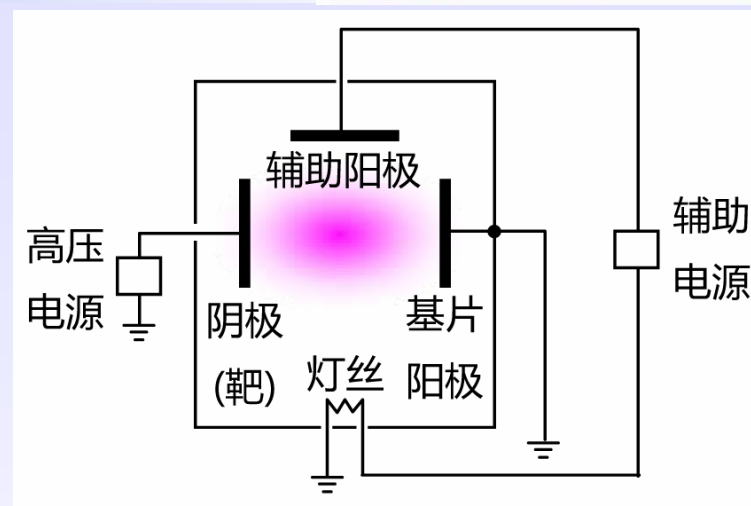
- ① 改进思路：增加额外电子源（辅助灯丝）→ ↑↑放电区电子密度  
 → 低压下就可以维持放电，并获得高离化率  
 → ↑沉积速率、↓杂质气体对镀膜的污染  
 → ↑薄膜质量、↑沉积效率

#### ② 比较：

- 二极溅射系统：真空度不能太高，否则不能维持放电；
- 三极/四极系统：有辅助电子枪提供更多高能电子 → ↑离化率  
 → 可低气压（高真空）自持放电 → ↓污染 ↑效率
- 射频溅射系统：高频耦合放电，放电电压↓、真空度↑

### 3、多极直流溅射装置的优、缺点：

- ① 真空度较高，工作电压显著降低；
- ② 减少了镀膜污染；
- ③ 沉积速率有一定提高；
- ④ 大面积的均匀等离子体仍较难获得；
- ⑤ 薄膜沉积速率仍然有限（慢）。



直流三极溅射系统示意图

不同溅射系统的典型工作参数比较

参数 \ 系统	二极溅射	三极溅射	射频溅射
压力 Pa	10	0.5	1
电压 V	3000	1500	1000
电流 mA/cm <sup>2</sup>	0.5	2.0	1
沉积率 μm/min	<0.1	0.3	0.5

## 2.4 溅射沉积装置简介

### 三、磁控溅射：

#### 1、出发点：解决溅射两大问题！

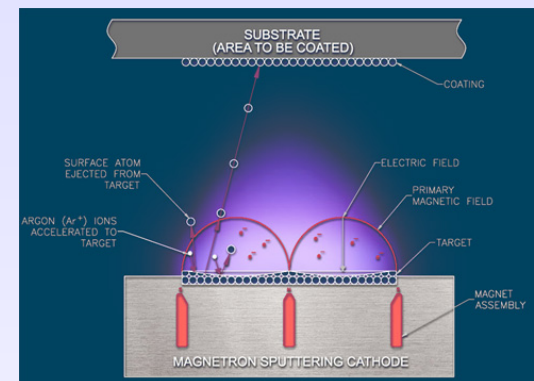
- ① 慢：二次电子利用率不高 → 离化率不高 → 沉积速率低；
- ② 热：不能避免二次电子轰击基片（阳极）。

#### 2、实现方法：在靶材（阴极）表面附近布置磁体或线圈，使靶面附近出现强磁场，其方向与靶面基本平行，而与电场方向正交！

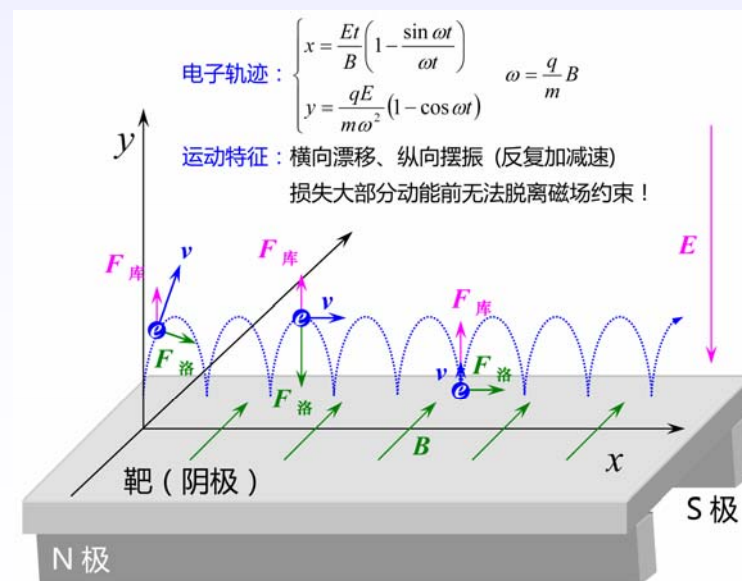
#### 3、原理：

与电场方向正交的磁场可有效束缚电子的运动，形成“磁笼”效应，从而显著延长电子运动路径，提高电子与离化气体的碰撞几率，进而提高气体离化率，并有效放置高能电子对基片的轰击。

- ① 磁场力：电子受洛伦兹力作用： $F_{\text{洛}} = -qv \times B$ ，形成的加速度垂直于电子瞬时速度，迫使其不断改变运动方向；
- ② 电场力：电子受库伦力作用： $F_{\text{库}} = -qE$ ，形成的加速度不变，且永远指向阳极表面；
- ③ 运动：横向受  $F_{\text{洛}}$  水平分量作用 → 电子不断漂移；  
纵向受  $F_{\text{洛}}$  垂直分量和  $F_{\text{库}}$  联合作用 → 周期性±速、振荡！
- ④ 结果：电子被束缚在靶面附近区域内，实现长程振荡运动！



磁控溅射原理示意图



磁约束的实现

# 物理气相沉积

## 2.4 溅射沉积装置简介

### 三、磁控溅射：

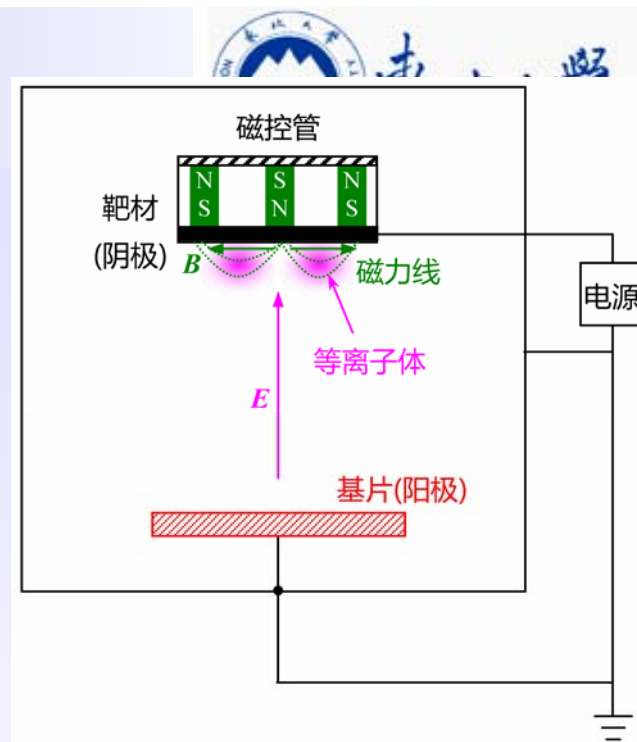
#### 4、磁控溅射的优势分析：

磁约束 → 电子运动路径↑↑ → 其与气体分子的碰撞几率↑↑  
→ 绝大部分二次电子的高动能被用于气体的电离  
→ 气体离化率↑↑ → 正离子产率↑↑ → 溅射速率↑几个数量级！

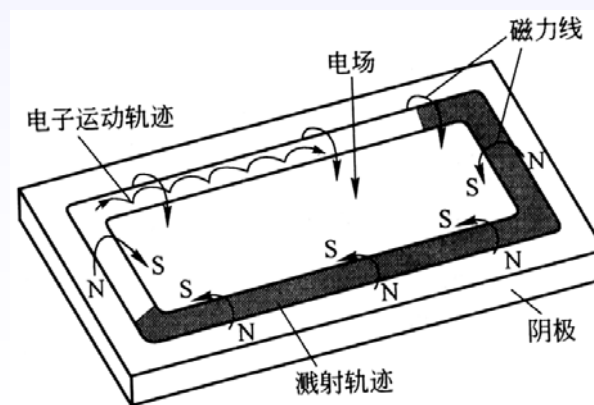
！ **注意：** 这就是磁控溅射可在低压下获得极高的离化率、  
很高的离子电流密度和沉积速率的原因。

#### 5、磁控溅射的典型工作参数及比较分析：

- ① 真空度  $P$  (溅射气体采用Ar气) :  $< 0.5 \text{ Pa}$   
→ 与普通直流溅射相比：真空度更高 → **薄膜污染几率更小！**
- ② 放电电压：一般在 600V 以下  
→ **无须高压直流电源！**
- ③ 离子电流密度： $> 20 \text{ mA/cm}^2$   
→ 显著提高 → 显示有更多溅射气体被离化 → **离化率↑↑**
- ④ 沉积速率： $> \text{数十 } \mu\text{m/min}$   
→ **镀膜速度显著提高！**
- ⑤ 基片温升： $< 300 \sim 500^\circ\text{C}$ ，甚至可以低于  $100^\circ\text{C}$ ！  
→ **有效防止二次电子对基片的轰击，甚至可在聚合物表面安全镀膜！**



磁控溅射系统



平面式磁控管的靶面电子轨道

## 2.4 溅射沉积装置简介

### 四、射频溅射 (Radio Frequency Sputtering) :

1、出发点：解决不具导电性的非金属材料溅射镀膜问题！  
→ 使用直流电源，靶材同时是阴极，不导电无法实现溅射！

#### 2、实现方法：

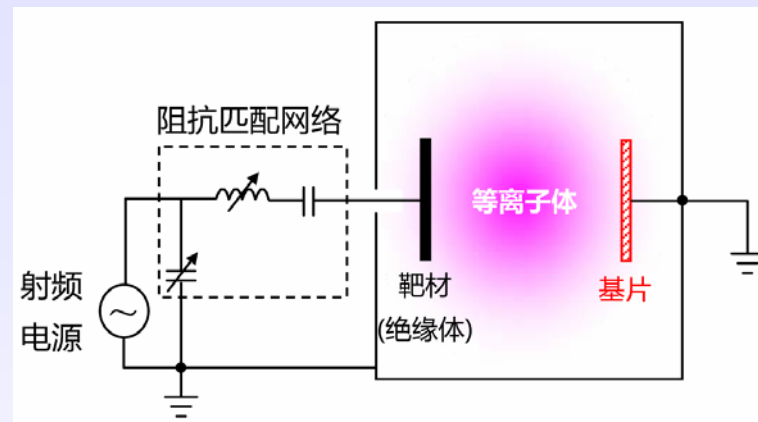
- ① 使用交变频率  $\gg 50$  kHz 的交流电源；
- ② 在电源和放电室之间配置阻抗匹配网络，使交变电场能量耦合到放电室内；
- ③ 电子与高频交变电场共振获得能量，继而不断与气体分子碰撞使之电离；
- ④ 靶材是绝缘体，且基片接地极为重要。

#### 3、原理：

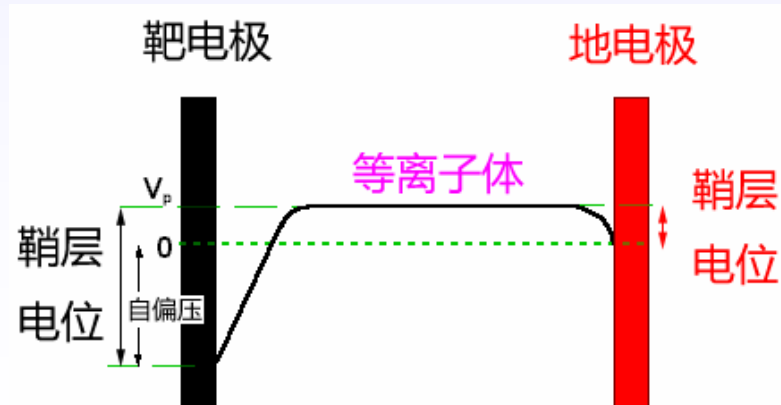
→ 利用靶材相对于等离子体的周期性自偏压实现溅射！

- ① 靶材非导体，离子质量大  $\rightarrow$  运动惯性  $\gg$  电子，交变电场下：
  - 电子可全部到达绝缘靶材表面，阳离子只有部分到达
  - 靶材表面形成周期性负电荷富集
  - 形成相对于等离子体的负电位
  - 等离子体始终处于正电位  $V_p$ ，且始终成立：

$$V_p > V_c \text{ (靶电极电位)} \quad V_p > V_d \text{ (地电极电位} \rightarrow \text{炉体及基片)}$$



射频溅射装置



等离子体的鞘层电位及自偏压

## 2.4 溅射沉积装置简介

### 四、射频溅射:

#### 3、原理:

- ② 利用非对称电极设计, 可实现  $S_d$  (地电极面积)  $\gg S_c$  (靶电极面积), 此时系统可简化为“靶材-等离子体”和“等离子体-地电极”构成的两个平行极板电容之串联, 且成立:  $C \propto S^2$

电容的交变阻抗特性满足:

$$\Omega = (2\pi fC)^{-1}, I = V \cdot \Omega^{-1} = 2\pi fCV$$

由于流过两串联电容的电流  $I$  相同, 可知:

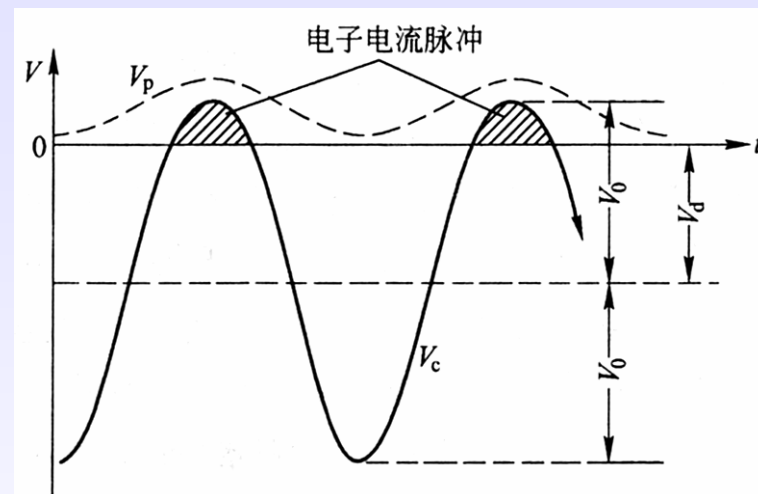
$$I / 2\pi f = C_d V_d = C_c V_c \rightarrow V_c / V_d = C_d / C_c = S_d^2 / S_c^2$$

由于  $S_d \gg S_c$ , 可知:  $V_c \gg V_d$  (幅值比较)

- ③ 如右图所示:  $V_c$  实际上交变, 其均值体现出靶相对于接地极的不变负电势, 称为靶的负偏压 (bias); 而  $V_c$  的振幅则记为  $V_0$ , 且成立  $V_0$  (一般为数百V)  $\gg V_p$  (一般为10 V左右);
- ④ 由于靶材的负电位  $V_c$  远低于基片和炉体的负电位  $V_d$ , 且相对于等离子体的正电位  $V_p$  永远处于更负的值, 从而实现绝缘的靶电极在此负压作用下, 受到来自于等离子体的阳离子的不断轰击而实现溅射!

#### 4、特点:

- ① 电场耦合形成高能电子振荡, 离化率比二极溅射高得多, 可在高真空下实现溅射沉积 ( $P \leq 1$  Pa);
- ② 电场通过交变阻抗网络而非导电电极形式实现耦合, 电极 (靶材+基片) 不要求一定是导体,  $\rightarrow$  可以实现各种材料 (金属、非金属、半导体等) 薄膜的沉积!



射频溅射过程中电极电位的变化



## 3 离化 PVD 技术

### 3.1 概述

一、概念：通过将成膜材料高度电离化形成膜材料离子，从而其增加沉积动能，并使之在高化学活性状态下沉积薄膜的技术。

#### 二、出发点：

以其它手段激发沉积物质粒子，然后使之与高度电离的等离子体交互作用 (类似 PECVD)，促使沉积粒子离化，使之既可被电场加速而获得更高动能，同时在低温状态下具有高化学活性。

#### 三、基本特点：

大多数是蒸发/溅射 (气相物质激发) 与 等离子体离化过程 (赋能、激活) 的交叉结合！

{ 蒸发：速度快、结合力较低、薄膜致密性差、厚度均匀性差  
{ 溅射：速度慢、结合力较高、薄膜较致密、厚度均匀

#### 四、主要优势：

- ① 低温沉积、甚至可以低温外延生长；
- ② 薄膜性能  $\geq$  溅射 (结合力 $\uparrow$ 、致密度 $\uparrow$ )、沉积速率  $\geq$  蒸发 ( $\gg$  溅射)；
- ③ 可沉积化合物薄膜；
- ④ 薄膜表面形貌、粗糙程度高度可控。

## 3 离化 PVD 技术

### 3.1 概述

#### 五、沉积离子的轰击作用：

##### 1、对基片的作用：

- ① 物理/化学清洁作用；
- ② 形成注入型缺陷；
- ③ 改变表面形貌及粗糙度；
- ④ 改变局部化学成分；
- ⑤ 破坏晶体结构；
- ⑥ 造成局部温升。

##### 2、对膜基界面的作用：

- ① 形成伪扩散层 (沉积物/基体物质的物理混合梯度层)；
- ② 输入动能，增强扩散/形核，易于成膜；
- ③ 界面致密化；
- ④ 改善沉积粒子的绕射性，提高薄膜的均匀程度及其对基片表面复杂形状的覆盖能力。

- 六、主要沉积技术分类：
- |   |  |                 |
|---|--|-----------------|
| { | 离子镀 (Ion Plating)                            | 真空蒸发离子镀         |
|   |  | 阴极电弧离子镀 / 多弧离子镀 |
|   |  | 热空心阴极蒸发离子镀      |
|   | 离子束辅助沉积 (IBAD, Ion Beam Assisted Deposition) |                 |
|   | 离子束沉积 (IBD, Ion Beam Deposition)             |                 |



## 3.3 离子 PVD 技术

### 3.3.2 离子镀 (Ion Plating)

一、概念：真空下，通过气体放电使气体或靶材料部分离子化，在离子轰击基片的同时，形成其离子物质或其化学反应产物在基片上的沉积。

#### 二、技术关键：

- 1、膜材料的气化激发：既可蒸发、也可溅射；
- 2、气相粒子的离子化：输运过程中必须途经等离子体，并被离子化！

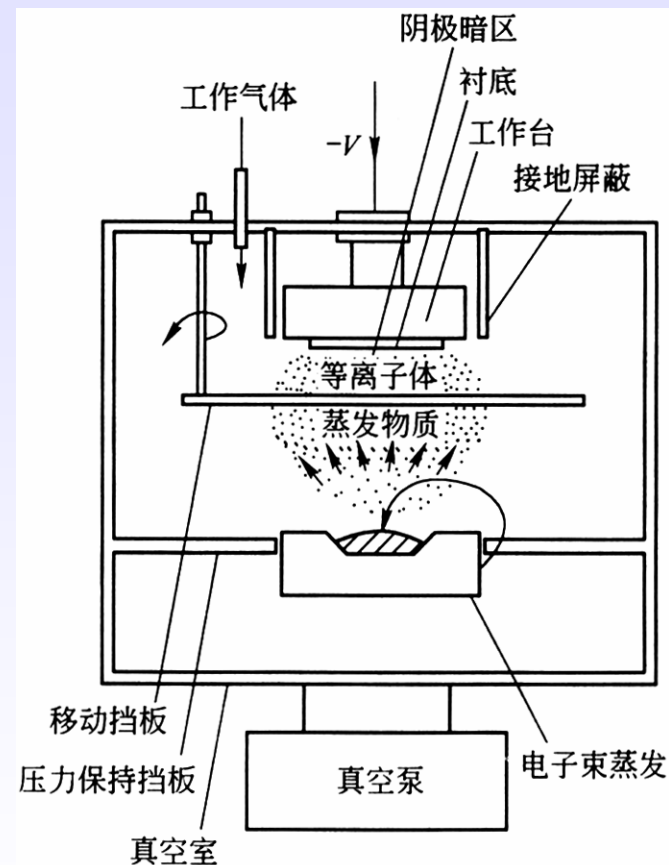
#### 三、实现原理：

- 1、基片置于阴极，等离子体中的正离子轰击基片并成膜。
- 2、成膜时沉积物中约20~40 %来自离化的膜材料离子，其余为原子。
- 3、离子化后的膜材料离子具有高化学活性和高动能，并轰击基片对薄膜的生长形成有利影响。
- 4、形成的薄膜由于离子的轰击作用，具有结合力高、低温沉积、表面形貌及粗糙度可控、可形成化合物等一系列优点。

#### 四、沉积装置：

1、直流辉光放电型离子镀：

- ① 二极型：如右图所示 ≈ 蒸发 + 二极溅射 → 电子束蒸发出成膜物质气相粒子，途经二极辉光放电系统形成的等离子体，并部分离子化，在基片负偏压作用下被加速轰击基片，形成薄膜的沉积。



离子镀沉积装置示意图

# 物理气相沉积

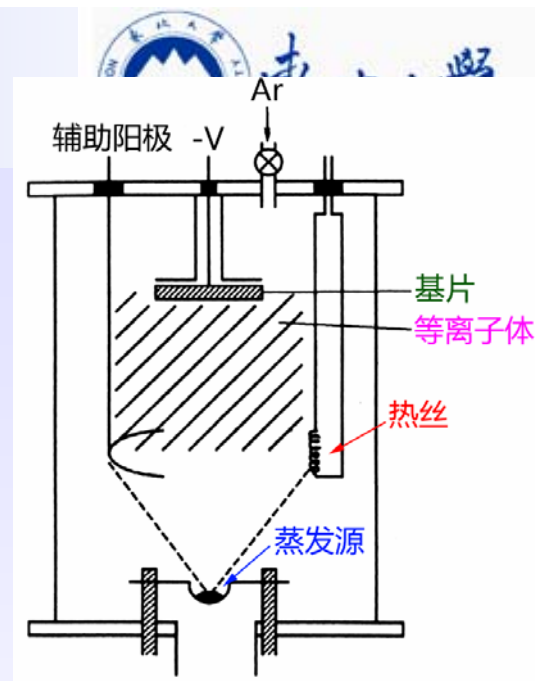
## 3 离子 PVD 技术

### 3.2 离子镀 (Ion Plating)

#### 四、沉积装置：

##### 1、直流辉光放电型离子镀：

- ② 三极型：如右图1所示 ≈ 电阻蒸发 + 三极溅射  
引入热阴极（第三极）的作用：  
→ 发射更多电子，↑气体离化率、↑等离子体荷电密度！



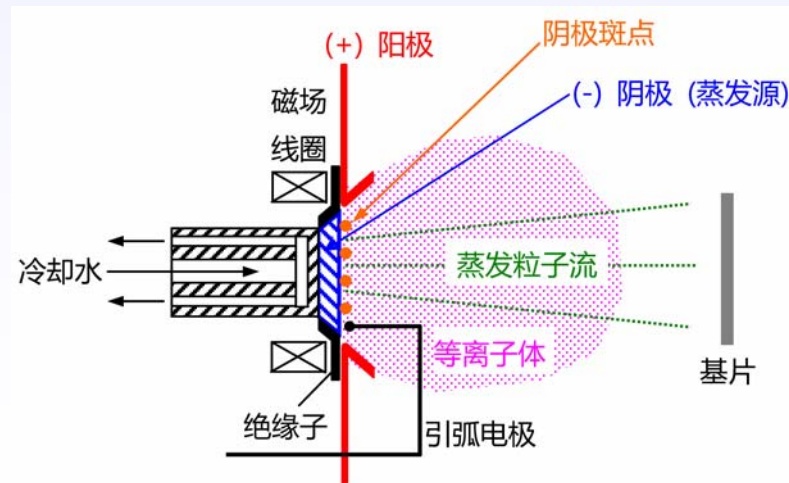
三极离子镀装置

##### 2、电弧离子镀：

- ① 阴极电弧离子镀 (Cathodic Arc Ion Plating)：如右图2所示。
- 阴极斑点内电流密度、温度极高，可大量蒸发出阴极物质；
  - 蒸发物质离化，既可维持放电，又可提供镀膜离子；
  - 因此：阴极电弧既是蒸发源，又是离化源！
  - 外加磁场作用：约束电子，延长其运动路径，促进气体离化；推动阴极斑点不断运动，实现均匀蒸发。

##### ■ 主要特点：

- ① 工作真空度高，气体杂质污染少；
- ② 沉积速率很高 ( $10 \sim 1000 \mu\text{m/h}$ )，适于制备厚膜；
- ③ 蒸发粒子离化率极高 ( $\geq 80\%$ )，离子能量高；
- ④ 沉积装置简单、基片温升小；
- ⑤ 薄膜中含有电弧放电造成的喷溅微粒。



阴极电弧离子镀装置

# 物理气相沉积

## 3 离子 PVD 技术

### 3.2 离子镀 (Ion Plating)

#### 四、沉积装置：

##### 2、电弧离子镀：

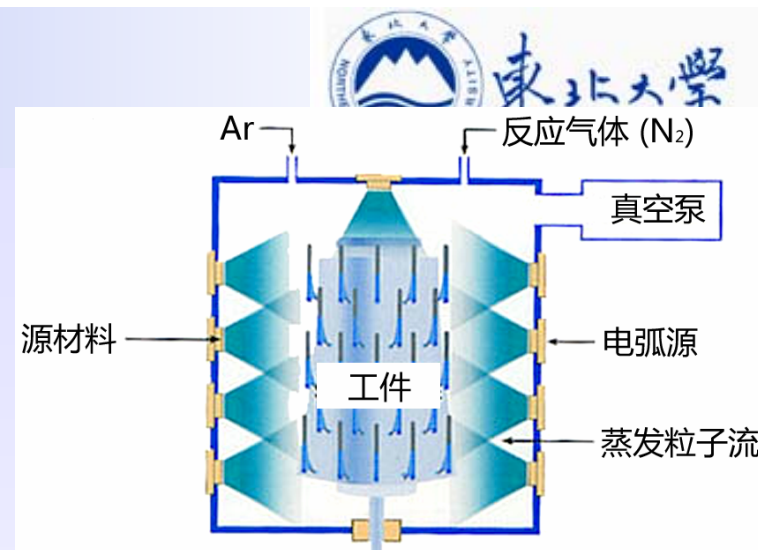
② 多弧离子镀 (Multi-Arc Ion Plating)：如右图所示。

■ 以多个真空阴极电弧蒸发源组合成的离子镀设备。

主要应用：结合反应气氛，快速制备高结合力的氮、氧、碳化物超硬耐磨薄膜。

#### 主要 PVD 沉积方法的对比

		真空蒸发	溅射	离子镀
粒子形态及能量 (eV)	原子	0.1-1	1-10	0.1-1
	离子	--	--	$10^2$ - $10^4$
沉积速率 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )		0.1-70	0.01-0.5	0.1-50
薄膜性质及特点	沉积质量	致密度小、表面光滑	致密度较高	致密度高
	气孔率	高	较低，但气体杂质多	无、缺陷多
	附着力	差	较好	很好
	内应力	拉应力	压应力	不确定
	绕射性	差	一般	较好



多弧离子镀装置

## 3 离子 PVD 技术

### 3.3 离子束辅助沉积 (IBAD, Ion Beam Assisted Deposition)

一、概念：真空下，在利用溅射或蒸发方法沉积薄膜的同时，利用附加的离子枪装置发射离子束对基片和薄膜进行轰击，在轰击离子的作用下完成薄膜沉积。

二、出发点：偏压溅射、离子镀等过程中，阳离子对基片表面的轰击可有效改善薄膜的组织性能、沉积质量和结合力。

但是：这些轰击离子的方向、能量、密度等难以控制而无法进一步优化这种改善效果，为此考虑采用附加离子源来完成对基片表面的轰击。

三、技术关键：离子源 (离子枪)！

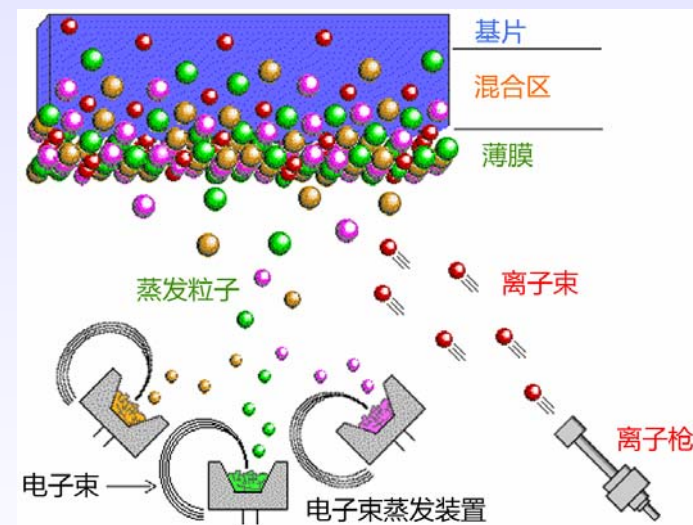
主要类型：

- ① Kaufman型：真空度要求高、束流强度高、能量可调、发散角小；
- ② End-Hall型：结构简单、发散角大、能量低且有范围、束流强度可较大；
- ③ ECR型：离子束方向、能量可控，低温高纯沉积，无电极污染，覆盖性好。

四、沉积装置：如右图所示。

五、特点：

- ① 可以显著改善薄膜的性能，特别是结合力；
- ② 设备复杂、沉积率低。



IBAD沉积装置示意图

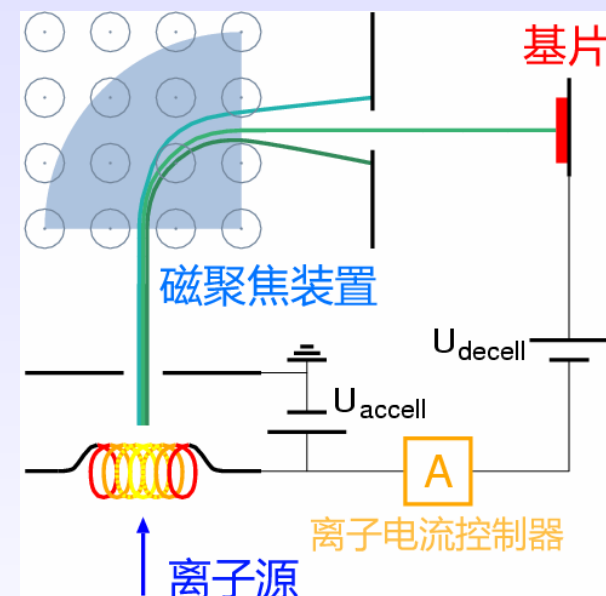
## 3 离化 PVD 技术

### 3.4 离子束沉积 (IBD, Ion Beam Deposition)

一、概念：直接将离子源发出的低能离子束打向基片，形成薄膜沉积的方法。

二、特点：

- ① 沉积离子的能量和薄膜质量高度可控，可高纯精细沉积；
- ② 薄膜的沉积速率很低。



IBD沉积装置示意图