
学科发展

离子束材料合成及表面改性技术的发展

邹世昌* 杨根庆

(上海冶金研究所)

〔摘要〕 本文简要地介绍了离子束材料合成及表面改性技术及其在新材料与高新技术发展中所起的作用,对离子束技术的发展前沿及应用前景进行了讨论。

新材料是发展高技术的基础,而材料的表面及近表面区又是目前材料研究的热点,因为许多新构思、新材料、新器件、新应用的出发点都是与材料表面及近表面区的组份、结构、性质紧密相关的。当前,世界各国对材料表面及近表面区的改性、处理以及合成技术都十分重视,投入了很大的研究力量。研究工作的重点之一是合成生长那些一般传统的冶金及表面处理技术所不能得到的新的薄层材料,这种材料一般是多组元的合金或化合物,对它们的组份、配比、结构、取向、几何尺寸都有很严格的要求,因而希望降低合成生长的温度并提高生长技术的可控性与重复性。离子束技术以及由离子束与其它沉积及表面处理技术互相组合而发展起来的一系列新技术,显示了其独特的优越性。材料表面优化研究的另一个重点是通过表面对表面的处理,不必整体改善材质,即可改变材料的耐磨损、防腐蚀、抗疲劳等各种性能,从而使传统材料发挥更大的效能或能经受更苛刻的使用环境,并延长其使用寿命,这方面的工作也有很大的经济价值,离子束又为此提供了许多新的技术可能性。

离子束材料表面优化技术主要分为两个方面。第一方面是离子束材料合成,包括离子束或等离子体与物理或化学汽相沉积相结合而发展起来的一系列新技术,其中如离子束增强沉积(或称离子束辅助沉积)、离子团簇沉积等在 80 年代得到了很快的发展;第二方面则是用不同能量的离子注入材料表面层达到改善材料表面性质的目的。

离子束材料合成及表面改性是由核物理、固体物理、材料科学、电子技术等学科互相交叉渗透而发展起来的新兴边缘学科,自 70 年代起,发展十分迅速,关于离子束与固体相互作用物理过程的研究逐步深入,新的技术与手段不断涌现,应用范围也日益扩大。国际上每两年召开一次离子束材料改性与离子注入技术国际学术会议,到今年已举办过九届。在美国与欧洲召开的材料研究年会中,每次总有载能束与材料相互作用方面的分会,可见其在高新技术发展中所起的作用和所处的地位。

* 中国科学院学部委员,上海冶金研究所所长。

一、离子束材料合成

预计在 90 年代中, 离子束增强沉积、离子团簇沉积以及与之相关联的一些新技术将得到很快的发展, 并成为材料表面优化的重要技术手段。

(一) 离子束增强沉积薄膜合成技术

这种技术集离子注入和物理汽相沉积的优点而扬弃了他们的缺点(见下表), 因而是颇具特色的表面优化和改性技术。

离子束增强沉积技术的优越性

内 容	离 子 注 入		物 理 汽 相 沉 积	
	缺 点	优 点	优 点	缺 点
厚 度	100nm	离子束增强沉积	>μm	差
浓 度	<40%		0—100%	
成 本	高		低	
粘着力	非常好		低(低于体材料)	
密度	高(体材料)		差	
可控性	好	离子束增强沉积	差	高
重复性	好		高	
衬底温度	低		高	
应力	低		高	

离子束增强沉积所用的轰击离子束能量, 一般从数十电子伏特到上百千电子伏特, 选用何种能量, 取决于合成膜的种类和特性。

高能量离子束增强沉积(10—100 千电子伏特)大都用于抗腐蚀、抗氧化、耐磨、装饰涂层等, 其优点为所合成的膜与基体粘附力很强, 其缺点为较难形成亚稳态结构的薄膜。

低能量离子束增强沉积(数十至数千电子伏特)有利于形成亚稳态的薄膜, 除能合成硬膜外, 在光学薄膜和电子器件中也可望得到应用。

1. 高能量离子束增强沉积薄膜合成

制备硬质薄膜仍然是当前离子束增强沉积技术发展的一个重要方面, 最常见的是氮化物和碳化物, 如 TiN、AlN、Cr₂N、Si₃N₄、TiC、TaC、WC、SiC 等。离子束增强沉积由于在常温下合成薄膜及膜与基体间有很强的结合力, 是制备硬质涂层很有效的手段, 不仅可以得到较高的硬度及耐磨性的薄膜, 而且还可以获得比体材料抗氧化性更优的保护层。单一的涂层有其缺点, 如脆性、不耐热冲击等, 合成混合涂层 Ti(C、N), Al(N、O), Si(C、N), 或用交替沉积不同组份薄膜所构成的复合涂层, 如 Si₃N₄—BN 等, 可以耐受更高的氧化温度和热冲击, 而离子束增强沉积是生长混合膜和复合膜很方便和有效的方法。

梯度功能材料是一种组分和性能在厚度方向上渐变的材料, 种类很多, 可以一面是陶瓷材料, 一面是金属材料、中间是组分从陶瓷到金属连续逐渐变化的材料。这种材料既具有陶瓷的耐热性、耐磨蚀性和高硬度, 又有金属的强度和韧性, 还可用以制作梯度功能光学材料、与生物

体组织相容的材料、抗放射线的核反应堆材料以及在极端条件下工作的材料等。梯度功能材料的研究还刚开始,预测将在 21 世纪获得广泛应用。离子束增强沉积可以合成梯度功能材料已为实验所证实,薄膜与基体间梯度过渡层的层厚与轰击离子束能量有关,高能量离子束增强沉积对形成梯度功能材料更为有利,例如可形成 Si_3N_4 /金属, SiC/C , TiB_2/Cu 等梯度功能材料。

毫微晶固体材料(亦称纳米材料)的结构不同于晶态、非晶态和准晶态固体,它是由具有清洁表面的粒度为 1—50 纳米的超细晶粒制成的人工固体,由于约大量的原子位于界面或晶界,因此有优异的物理和力学性能,例如高扩散性、高导电性、高弹性、高强度、高韧性、低饱和磁化强度等。毫微晶材料的制备及物理性能研究,是最近发展起来的具有应用前景的前沿课题。用离子束增强沉积技术制备纳米薄膜材料,其优点是:低温合成,可变换合成元素,可控制毫微晶的结构、取向及晶粒尺寸,纯度高,密度高,可制造多层薄膜以及可采用各种基板等。

目前国际上提出了研制智能材料的设想。所谓智能材料,即是能作出智能响应并显示其功能的材料。如在结构材料方面,由于压应力的产生能抑制反复作用的应力引起的裂缝扩展,能自动修补损伤;在光学材料方面,由光强度引起的玻璃色变,由电、磁场和温度引起的光折射率、反射率、透明度的变化;在生物医学材料方面,植入体内与人体组织生长一体的生物材料以及能鉴别、攻击癌细胞的医学材料;其它如气敏材料,由温度、湿度引起热导性、挥发性能变化的材料等等。至今还没有人明确提出如何制备这种智能材料的办法。离子束、分子束、激光束等技术和方法可用于设计、测量和控制分子、原子尺度的材料结构,能将金属、有机化合物和无机化合物结集在一起,组成多功能集合的结构。而离子束增强沉积技术在形成材料压应力以抑制裂纹产生与扩展方面,在沉积复合和多层材料结构以及在制备梯度功能材料等方面,都有它独到之处,因此可以预期这一技术也能在智能材料研究中发挥作用。

2. 低能离子束增强沉积

低能离子束增强沉积是指在薄膜沉积的同时,用数十到数千电子伏特的低能离子束轰击沉积原子。低能离子在固体材料中的射程一般仅几个原子层,与固体的相互作用局限于固体的最表层,由于低能离子在固体表面的动量和能量转移,将导致表面增强成核、迁移和原子聚集以及表面溅射等一系列物理和化学现象,从而能改变材料的组份、结构,甚至可以合成一般在平衡条件下无法得到的亚稳态材料。它在薄膜制备及材料生长方面已显示出了独特的优越性和宽广的应用前景,尤其近年来对用它合成新型薄膜功能材料,在世界范围内已引起了很大的兴趣,近期内在亚稳相硬膜及功能薄膜方面将会有突破和发展。高能增强沉积的缺点是不利于亚稳态的形成,如难以合成硬度极高的立方相 BN。因此,可以利用低能离子束合成亚稳态的优势,制备立方 BN 薄膜。在 1990 年召开的国际离子束材料改性学术会议上,已报道了用 2 千电子伏特的 Ar^+ 离子束增强沉积得到了硬度高达 $4900\text{Kg}/\text{mm}^2$ 立方的 BN 相薄膜。用低能离子束增强沉积还可得到几乎是单一相的立方 BN 薄膜。

用离子束增强沉积的金刚石薄膜,在各种基体材料上的粘附力都很强,是一种很有前途的方法。低能离子束合成金刚石或类金刚石薄膜经常采用较轻质量的离子轰击碳或碳氢化物的沉积层,也有采用直接离子束沉积或离化原子团沉积的方法。近年来,日本的一些大公司如日本电气、日新、富士通等在这方面开展了较多的研究,但目前较容易合成的是性质优良的类金刚石薄膜,很难合成单一相的金刚石薄膜。

功能薄膜,包括声、光、电、磁等各种薄膜功能材料,都有可能利用低能离子束技术合成并取得较好的结果,这方面可探索的领域将是相当广泛的。

长期以来,蒸发沉积的光学涂层往往呈疏松的柱状结构,折射率显著低于体材料,且因空洞吸潮而性能很不稳定。近年来采用低能离子束增强沉积方法,合成了一系列致密防潮的光学涂层,折射率接近体材料,与基体的粘着力也大大提高。还可利用离子束技术参数独立可控的灵活性,研究合成条件对涂层组份、结构以及对光学特性的影响。最近,美国海军实验室报道了离子束增强沉积合成的 SiN_x 薄膜的折射率随组份比的变化关系,并利用这种关系合成了 N/Si 比周期性变化的、多层结构的光学薄膜,对波长为 1.1 微米的红外光,反射率为 99.5%。此外他们还利用低能增强沉积技术合成了 $\text{Si/Si}_3\text{N}_4$ 多层膜,作为 X 射线的反射涂层。这方面的工作刚开始不久,如何优化光学介质层,解决其内应力问题以及注入引起的固定电荷等,尚有大量的工作要做。

除上述领域以外,低能离子束增强沉积技术在合成电光、磁光、铁电、润滑薄膜、有机物薄膜等方面也有很广阔的发展前景。

(二) 多方位离子束增强薄膜沉积

这是在等离子体浸没离子注入的基础上提出的一个新概念,目的是要突破一般离子束只能进行视线加工的限制,实现在形状复杂工件表面的多方位表面处理和薄膜沉积。

等离子体浸没离子注入与常规的离子注入的区别,是将待注入的靶置于等离子体内并偏置到一个高的负电位上,围绕靶形成等离子体鞘层,加上一个脉冲电压使离子全方位轰击整个靶。等离子体鞘层的厚度由等离子体的密度、靶的曲率半径和施加的电位来确定。

最近,美国威斯康星大学对原有的全方位等离子体浸没注入装置进行了改进并用于增强沉积已有了初步结果,如合成了多层 TiN 膜。发展该技术的关键是如何将全方位的离子注入与在同一真空室内的沉积技术结合起来。从发展趋势来看,90 年代内会在技术和装置方面有所突破,并逐步推向实际应用。

(三) 离子和离子团簇沉积

离子团簇薄膜沉积技术最早是由日本京都大学于 1972 年发展起来的,目前国际上许多著名的实验室都开展了这方面的研究工作,并开始在工业中得到应用。

典型的原子团簇约包含 500—1000 个原子,沉积前团簇被离化并被加速到数千电子伏特,即对应每个原子可获得数个电子伏特的能量。沉积过程中团簇与材料表面的碰撞使大部份能量转变成沉积原子的横向动能,从而提高了合成膜的密度及结晶度,以利于薄膜的外延生长。

离子沉积是近年来发展起来的另一种薄膜合成方法,与离子团簇沉积的区别是,在离子沉积过程中,加速后的离子经过质量分析器,再经过减速沉积到材料表面,因而可以得到纯度极高的薄膜材料,并进行外延生长。

目前,离子团簇沉积与离子沉积的研究工作大部份集中于优质高纯度薄膜的制备(如金属)及半导体(如锗、硅)材料的薄膜外延生长,有关中间化合物薄膜,氧化,氮化和碳化物薄膜的合成的研究也有报道。预计 90 年代,这方面的工作仍将以电子材料为主,深入探索成膜机理及规律,合成新膜系材料,为推向实际应用打下基础。离子团簇沉积在开发诸如梯度材料,智能材料方面,也将是一种有用的手段。

二、离子注入表面改性

利用离子注入改善材料表面的电学、光学、力学等性能, 是离子束材料改性研究中最典型的内容。70 年代初期, 离子注入掺杂在硅集成电路制造中得到了极为成功的应用, 有力地促进了大规模集成电路工业的发展, 并吸引了大量研究人员对半导体中注入离子的行为、晶格损伤的恢复、注入杂质的电激活等进行了系统和深入的研究。目前它已成为集成电路和半导体器件制造工业中成熟和必不可少的常规工艺。随着半导体器件和电路朝着高速、高集成度、高稳定性和多功能等方向发展, 半导体离子注入研究中的一些新的领域显示了十分良好的发展前景, 如高能离子注入、离子注入形成埋层、超浅注入和化合物半导体中的离子注入等。

与半导体材料离子注入研究相比, 金属材料离子束改性研究的进展则较为缓慢。从 70 年代开始, 国内外的研究人员对注入离子参数与表面机械性能的关系、注入层中中间化合物的形成、改性机理等作了大量和深入的研究, 并已在一些精密机械零件和模具上取得了实际应用效果。然而由于受到离子注入技术本身特点的限制, 如离子注入机束流过小以及离子束的直进性等均给实际工件的处理带来一些问题, 限制了它的大规模应用。为了突破这些限制, 近年来开发了诸如强流注入、等离子体浸没离子注入等一些新技术。

(一) 高能注入

高能离子注入是指离子能量高达数兆电子伏特甚至数十兆电子伏特的离子注入技术。在硅材料中, 用 2 兆电子伏特的 P^+ 离子注入, 其注入深度可达约 2 微米, 利用高能离子注入可以形成倒阱, 以减小漏电流和闭锁敏感性, 制作 n^+ 栅或 p^+ 埋层, 或用来作为多维立体结构器件的深掺杂。通过调整多重高能离子的注入参数, 可以在很大程度上优化超大规模集成电路及器件的特征参数, 如沟道迁移率、击穿电压、结电容等。利用高能离子注入在 0.5 微米 CMOS(16 兆位 DRAM) 电路中形成倒阱以抑制漏电流, 减少闭锁敏感性。高能注入在 GaAs 或 InP 中制作隔离区或深层掺杂也是一个引人注目的研究领域。目前, 高能离子注入引起的晶格损伤在退火过程中的消除和二次缺陷的形成及其与杂质的相互作用仍是一个非常重要的研究内容。限制高能注入发展的一个主要因素是离子注入装置不够完善, 日本高级材料工艺和装置技术研究协会制订了一个八年发展计划, 耗资 150 亿日元, 其中一项工作就是发展一种称为可变能量射频四极加速装置。

(二) 离子注入埋层合成

离子注入埋层合成是将硅单晶在约 600℃ 的靶温下, 注入高剂量的 N^+ 或 O^+ (约 10^{13} 离子/cm²), 然后再在 1200℃ 以上的高温下作退火处理, 以获得晶格完整性良好的单晶硅表层和 Si_3N_4 或 SiO_2 绝缘埋层, 分别称为 SIMNI 和 SIMOX 技术。形成绝缘埋层的方法有许多种, 如激光再结晶、复片技术等, 但离子注入合成的 SIMNI 和 SIMOX 是迄今最为成功的。近年来 SIMOX 材料已被成功地应用于研制高速 CMOS 大规模集成电路以及抗辐照器件。美国、日本等国 SIMOX 技术正在走向工业化的实际应用。目前, SIMOX 和 SIMNI 材料研究的重点是进一步降低缺陷密度, 改善表面硅单晶的质量, 提高绝缘层的绝缘性能, 获得适合超高速器件的薄层 SIMOX 材料以及发展以 SIMOX 或 SIMNI 材料为基础的复合多层结构等。与之相关的另一类研究是在硅单晶中合成金属硅化物埋层, 如 $CCSi_3$ 、 $NiSi_2$ 、 $FeSi_2$ 、

CrSi₂、CaSi₂、YSi₂ 等。其中 CoSi₂、NiSi₂ 埋层由于与硅的晶格失配很小,能实现单晶外延。上述金属硅化物埋层可望在金属基晶体管等器件中得到应用,或作为大规模集成电路低电阻的接触层和连线,这方面的工作目前尚属起步阶段。

(三) 超浅注入

缩小器件尺寸是研制高性能超大规模集成电路的主要途径,因此对高浓度浅结、超浅结的获得提出了越来越高的要求。近十年来,各国学者从不同角度进行研究,如低能注入结合快速热退火;用分子离子(BF₃⁺ 等)注入以降低注入层深度,改善退火层性能;预无定形化再低能注入减少离子在射程末端的扩散;通过掩膜或多晶硅、硅化物层注入等。最直接的方法是降低注入能量的超浅注入。近几年,美、英各国等都开展了数十至数千电子伏特低能离子注入的研究,试制了低能离子注入结合在线分析的专用设备。

(四) 微束注入

从 1985 年以来,国际上一些研究机构如日本大阪大学微结构研究室等,相继建立了不少微束离子注入装置,用以进行材料表面的微区加工的研究。到目前为止,聚焦离子束的直径已可达 50 纳米,束流强度达 1 安培/cm²。微束注入的最大特点是利用扫描装置对材料表面进行无掩膜微细图形加工,从而形成了一种称之为材料表面的亚微米加工技术。

微束注入的研究工作主要集中于半导体材料表面的处理。它不但可以用于微区掺杂、刻蚀和离子束曝光,还可进行微区离子束沉积和离子束辅助沉积。例如利用微束沉积,可在金薄膜或半导体材料上沉积宽 0.2 微米的 Ca、Si 等薄膜线条和进行掩膜修补,利用微束辅助沉积可沉积微区域的 C、Al、Ta、W 及 SiO₂ 等薄膜。

微束注入的不足之处是处理速度慢;高密度流强会引起材料表面损伤;对设备要求极高。

(五) 强流注入

为了解决金属材料离子注入改性中的注入剂量大、成本高等问题,近年来发展了多种新型的强流离子注入技术,如金属蒸气真空弧离子源(MEVVA 源)、微波离子源等。

MEVVA 源是美国 Lawrence Berkeley 国家实验室在核物理研究过程中发明的,于 1985 年首先报道,并取得了专利,而后 ISM 公司及新日本制铁株式会社买下了这个专利,用于制造金属离子注入机。微波离子源是日立公司开发的一种强流源,并已用于制造金属离子注入机。

此外从事等离子体物理研究的一些机构把多年来在可控热核反应方面的技术积累转向实际应用,如将引出束流强达安培的双潘宁脉冲离子源应用于离子注入。

强流注入是金属材料改性中的一个重要发展方向,关键是研制实用化装置,并降低成本。

新材料的设计与合成将是 21 世纪高技术发展中一个重要的领域,而离子束材料合成及表面优化将在这一领域发挥重要作用。材料表面的改性已从半导体、金属拓宽到陶瓷、高分子聚合物、金刚石、高温超导体和生物体等,这必将导致一批性质特异的新型功能材料的涌现。把握材料科学发展的这一趋势,开拓新思想,发展新技术,是推动我国材料科学发展的一个重要方面。