

真空镀膜技术的最新进展

姜燮昌

(上海真空泵厂)

摘要 本文介绍了旋转磁控溅射和电弧离子镀技术的最新进展。论述了旋转圆柱磁控溅射靶 C-Mag、孪生磁控溅射靶 Twin-Mag 和旋转磁控柱状弧源的特性及其应用。本文还对 LOW-e 膜和 ITO 膜的制备工艺和设备进行了分析研究,并指出今后发展方向。

关键词 真空镀膜 C-Mag Twin-Mag 柱状弧源 LOW-e 膜 ITO 膜

真空镀膜技术在国民经济各个领域有着广泛应用,特别是近几年来,我国国民经济的迅速发展、人民生活的不断提高和高科技薄膜产品的不断涌现,给真空镀膜技术的发展和推广应用带来了新的机遇。

一、磁控溅射镀膜技术

磁控溅射镀膜技术至今已有20多年历史,由于它具有高速、低温二大特点,因此在薄膜领域得到广泛应用。

磁控溅射靶是磁控溅射镀膜设备的核心部件。常规的圆柱形磁控溅射靶是以圆环形永磁体在靶材表面建立环形磁场(图1),在轴间等距离的环形表面形成刻蚀区,因而影

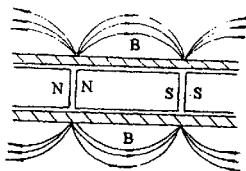
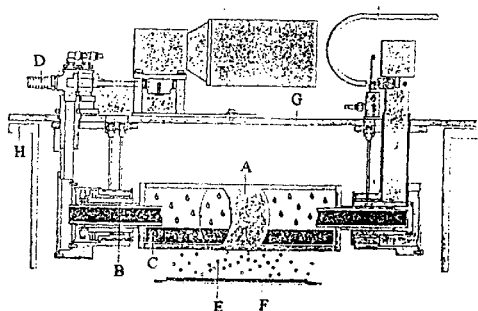


图1 圆柱形磁控溅射靶磁力线



A. 靶(可旋转) B. 靶驱动系统 C. 磁铁组件 D. 水冷接头
E. 等离子体 F. 基片 G. 靶法兰 H. 真空容器 I. 溅射电源

图2 C-Mag 旋转磁控靶

响沉积薄膜厚度的均匀性,而且靶材利用率仅为20%~30%。

近年来随着大面积和连续镀膜技术的发展,对膜厚的均匀性、镀膜的重复性以及靶材利用率要求愈来愈高,因而目前国内外都在推广应用旋转圆柱磁控溅射靶称 C-Mag。图2所示的 C-Mag 其靶的二端是固定的,靶材是一个圆管,围绕固定的条状磁铁组件而旋转,其磁铁排列的几何形状见图3所示。这样靶面360°都均匀被刻蚀,靶材利用率高达80%。特别旋转磁控靶应用于反应溅射完全可以克服反应溅射而造成非刻蚀区的污染问题,这是由于360°表面的连续轰击出刻蚀,提供了一个非常稳定的溅射沉积条件。

这种 C-Mag 旋转磁控靶可以作成单靶亦可作成双靶(图4)。并已成功应用于磁控溅射幕墙玻璃镀膜生产线。

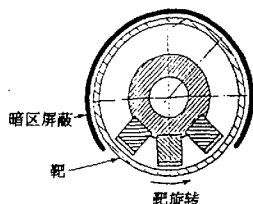


图3 旋转磁控靶和磁铁排列几何形状

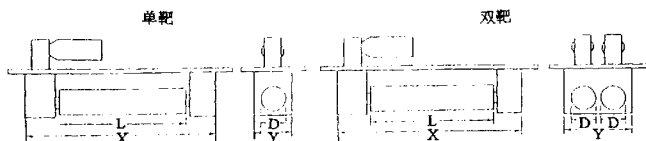


图4 单靶和双靶

旋转磁控靶亦可作成单端固定的悬臂式结构。图5表示三种不同的设计型式。(a)磁铁固定的设计型式,非溅射部位暗区屏蔽。(b)磁铁旋转,由于靶管由二种不同材料拼合而成,所以当靶管转动时,可交替溅射不同材料,非溅射部分屏蔽。(c)磁铁旋转,靶管固定,靶面360°均可同时溅射。

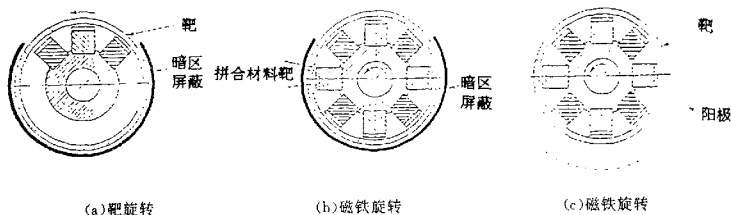


图5 C-Mag 旋转磁控靶的三种不同设计型式

由于这种 C-Mag 磁控靶镀层均匀性好,溅射速率高,而且可以长期运行,所以在国外已成功应用于装饰镀膜机和卷绕式真空镀膜机。

众所周知,用普通的直流平面磁控靶,通过反应溅射来制备介质膜,如 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Ta_2O_5 和 TiO_2 都遇到下述二个问题。

1. 靶的问题

靶的非刻蚀区堆积着由于气相反应而生成的绝缘物,并在其表面积累了大量的正电荷,最终引起电弧放电。

2. 阴极问题

在反应溅射过程中,磁控阴极附近包括周围的阳极都被复盖上绝缘层,阳极的作用逐步消失,等离子体阻抗不断增加,造成工艺参数不稳定,成膜重复性很差。

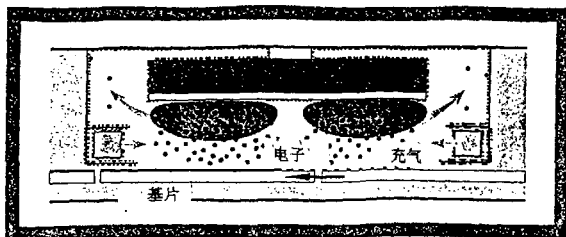
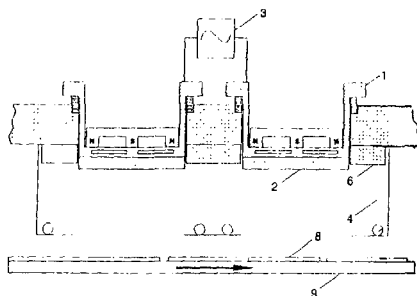


图6 阴极周围被镀上绝缘层,阳极效应减小

最近国外出现一种孪生磁控靶所谓 Twin-Mag, 见图7所示。这个孪生靶是与中频电源的二个输出端相连,在任何情况下,其中有一个磁控靶是处于负电位,作为溅射阴极,而另一个作为阳极,而在这瞬间阴极产生的二次电子被加速到阳极,以中和在前一个负半周积累在这个绝缘层表面的正电荷,所以尽管经过长期运行,在阴极周围沉积了很厚的绝缘层,但是由于溅射效应,这个靶的主要部分仍然具有良好的导电性能,阴极和阳极的作用始终是十分明显。因此等离子体的导电率与周围环境无关,放电非常稳定。

这种 Twin-Mag 与普通的直流平面磁控靶相比具有下列特点:

1. 根据不同材料,它的沉积速度最高可增加到10倍左右。
2. 用反应溅射法制备介质膜时,例如 SiO_2 、 TiO_2 等,不但沉积速度高,而且在整个靶的寿命期内,可实现长期稳定的运行。(根据靶的厚度不同,可连续稳定运行2个星期以上)



1. 磁控阴极 2. 靶 3. 中频电源 4. 屏蔽罩 5. 充气系统
6. 暗区屏蔽 7. 真空室 8. 基片 9. 基片架

图7 Twin-Mag 示意图

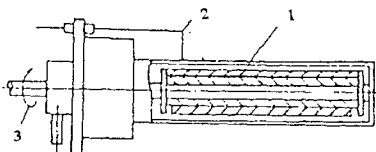
3. 用 Twin-Mag 镀制的膜层,不但结构致密,而且表面光滑,它的机械和化学性能都得到了改善,特别是对于小原子(例如钠)能起到很强的阻挡作用。

目前,这 Twin-Mag 国外已经做到宽为360 mm,长度可达3750 mm,工作频率为40 KHz,功率为60、90、120、150 kW,而且已经在大面积减反射膜的制备以及磁控溅射幕墙玻璃镀膜生产线上得到了普通应用。

二、电弧离子镀

真空电弧离子镀在我国是从八十年代迅速发展起来的一种新型离子镀技术。由于它具有离子化率高、没有熔池、弧源位置可以任意按装等一系列优点,因此目前在国内非常盛行,并广泛应用于刀具、模具、不锈钢板、钢管以及表带、表壳、灯具和各种五金制品等领域。为了适应大面积基体镀膜的需要以及提高离子镀设备的生产效率,通常在—台电弧离子镀设备上设备几个甚至四、五十个电弧源,弧源直径为 $\phi 50 \sim \phi 100$ mm,每个弧都配有—个弧电源、—个引弧电极、—套控制系统,所以设备结构复杂,操作繁琐。

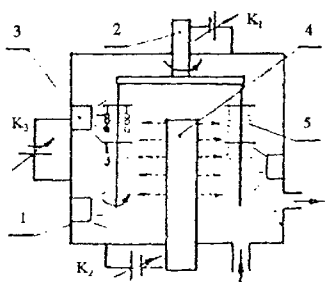
目前国内正在研究开发旋转磁控柱状弧源离子镀技术。柱弧源安装在镀膜机中央,这样,—台离子镀只需配—台弧电源、—个引弧电极、—套控制系统,镀膜机结构简单,操作简便,是电弧离子镀技术的一个新的发展。这种旋转磁控柱状弧源如图8所示,柱弧源直径为 $\phi 50 \sim \phi 100$ mm,长度为200~2000 mm,用钛管作为柱弧靶材,靶管内安装条状磁铁组件并作旋转运动,当引燃弧光后,弧斑呈直线或螺旋线状沿柱状弧源全长分布,并沿着柱状弧靶面扫描,可以实现连续向360°方向镀膜,所以不但镀层均匀,而且靶材料利用率亦大大提高。



1. 阴极靶 2. 引弧电极 3. 旋转磁路系统装置

图8 旋转磁控柱状弧源

由于 TiN 仿金镀层在色调和光泽方面与黄金相比仍有差别,因此目前国内外又开发掺金离子镀技术。即利用多弧离子镀和磁控溅射离子镀技术在被镀件上沉积 TiN 和 Au。这种装置见图9所示,真空室内装有数个电弧源,中间装有磁控溅射靶,靶材为金。首先按一定工艺参数在基体上沉积 TiN 镀层,再启动磁控溅射靶镀上所需含金量的 (TiAu)N 镀层,从而得到 TiN + (TiAu)N 的复合镀层。如果在得到 (TiAu)N 镀层后,使多弧源停止工作,再利用磁控溅射法在基体上沉积 Au,则可得到 TiN + (TiAu)N + Au 的复合镀层。上述这些镀层不但可以获得18~24 K 的黄金色,而且耐磨性和耐蚀性均远远高于电化学镀金。



1. 真空室 2. 挂架 3. 电弧源

4. 圆柱磁控靶 5. 被镀件

K1 偏压电源 K2 磁控靶电源 K3 弧电源

图9 真空离子掺金镀装置

三、幕墙玻璃真空镀膜技术的新动向 LOW-e 膜

德国从1995年开始执行新的节能条例。这个条例明确规定现有建筑物其外墙窗户玻璃的传热系数 $K_f \leq 1.8 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ 。而且这个条例进一步规定所有建筑物都必须安装镀有低辐射膜的双层玻璃。人们预计,世界其它各国亦会接着跟踵而来制定各自相应的建筑物节能条例。目前世界上隔热玻璃的年产量约2亿 M^2 ,其中真空镀膜的 LOW-e 膜玻璃仅占30%,所以这个新的节能条例出现,无疑给 LOW-e 膜的研究开发和真空镀膜设备的市场开拓带来了新的机遇。

这种镀有 LOW-e 膜的玻璃其光学特性见图10所示。它在可见光波长范围具有很高的透过率以及在远红外范围具有很高反射率。这种 LOW-e 膜都是镀在里面一块玻璃的内部表面,因此它可以非常有效地反射波长10 μm 的室温辐射。LOW-e 膜玻璃最显著的特点是它的低传热系数 K ,而且这个 K 值是随着面电阻或镀层的发射率降低而减小。

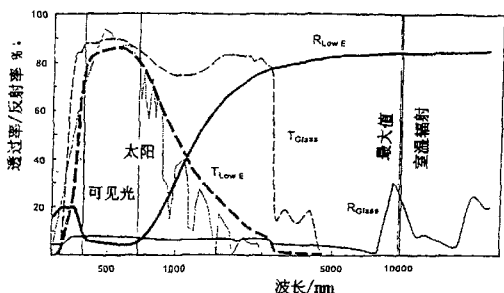


图10 镀有 LOW-e 膜和未镀膜玻璃的光学特性

由磁控溅射技术制备的 LOW-e 膜通常是采用10 nm 厚的银膜。这层银膜是夹在减反射的金属氧化层之间。由于银很软,特别是在高温下对湿气非常敏感,容易氧化产生黑点。所以在银膜上下二侧还要镀上稳定的阻挡层,以保护银膜不受侵蚀,并有效地改善了 LOW-e 膜的机械和化学性能。

最近国外又开发了一种可经受700 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理如弯曲或回火的 LOW-e 膜。它的最佳膜系是:玻璃/ $\text{TiO}_2/\text{NiCrOx}/\text{TiOx}/\text{Ag}(\text{NiCr})/\text{NiCrOx}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 。为了获得高的可见光透过率和低的发射率,这里采用高折射率的 TiO_2 作为底层。 NiCrOx 不但具有良好的阻挡特性,而且 NiCr 的低价氧化物吸收少,特别是在回火过程中能够阻止有害气体渗入到银层。在 Ag 膜的下面再镀上一层光滑的 TiOx ,既可以降低银膜的面电阻,又可减少 LOW-e 膜在热处理后产生的光散射。 $\text{Ag}(\text{NiCr})$ 表示掺 NiCr 的银层。由于 Si_3N_4 硬度是玻璃的3倍,能有效防止不良原子的渗入,所以采用 Si_3N_4 作为顶层。

为了确保这种 LOW-e 膜在高温下具有良好的耐久性,要求每个膜层都必须是非常致密并且没有空隙,所以反应磁控溅射成为制造 LOW-e 膜的关键工艺。因此,国外所有透明的介质膜都是用 Twin-Mag 进行溅射沉积。图11、图12分别表示 LOW-e 膜经700 $^{\circ}\text{C}$ 高温回火后它的面电阻和透光率的变化。

目前这种大面积幕墙玻璃的高速溅射设备都是设计成模块式结构。图13表示国外这种5室

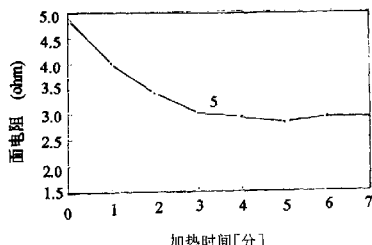


图11 LOW-e 膜经700℃高温回火后面电阻的变化

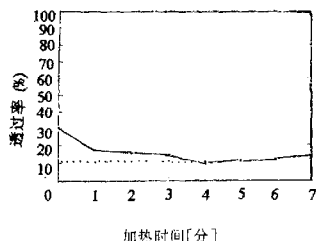


图12 LOW-e 膜经700℃高温回火后透光率的变化

的真空镀膜系统。它的最大玻璃尺寸是 3.21×6.00 m, 最快的生产节拍是45秒, 镀膜玻璃的最高年产量达800万 m^2 /年。这种镀膜机系统的核心部分是高速溅射容器, 这个溅射容器是作成模块式, 它既可以装溅射阴极亦可以作为真空泵站。

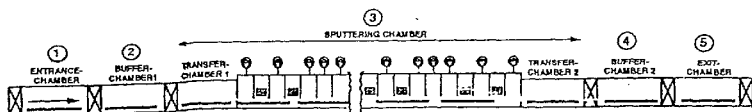


图13 5室串联真空磁控溅射镀膜系统示意图

四、FDP 用 ITO 膜的溅射沉积技术

在平板显示器(FDP)用 ITO 膜制备工艺中, 溅射成膜设备的应用最为广泛。目前 TN 和 STN 的 ITO 膜都是采用直流磁控反应溅射法, 由于靶材是高密度的 ITO 烧结靶, 不但工艺上可控性好, 而且很容易获得低电阻率、均匀性好、重复性好的 ITO 膜, 特别适合于 ITO 膜的大量生产。目前国内生产 TN 和 STN ITO 膜的设备都是串联的连续磁控溅射镀膜设备。基片是直立安装在基片架小车上, 以一定速度通过矩形的溅射阴极而形成薄膜。图14表示目前国内最大的用于射频溅射沉积 SiO_2 膜和直流溅射沉积 ITO 膜的连续镀膜设备。为了获得低于 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 电阻率和高于86%以上的透光率。这种镀膜设备的基片沉积温度控制在 $300^\circ C \sim 350^\circ C$, 溅射放电电压在 -250 V 以下。

但是随着显示器向大型、高精度和彩色方向发展, 对溅射沉积技术与设备提出了更高的要求。目前彩色 STN ITO 膜的薄膜电阻要求是在 $3 \sim 5 \Omega/\square$, 更由于彩色 STN 使用的色滤波器以及附加涂层材料的耐热问题, ITO 膜的成膜温度必须控制在 $180^\circ C \sim 230^\circ C$ 之间。目前国外研究开发了一种新的低薄膜电阻的方法, 即采用金属与透明导电膜的夹层式结构, 亦就是利用金属膜的低电阻以及透明导电膜的高透光率, 实践表明 ITO/Ag/ITO 的膜系最好。但是由于 Ag 的耐腐蚀性差, 故在 Ag 中又掺入了6%的 Au, 这种 $450 \text{ \AA} / 130 \text{ \AA} / 450 \text{ \AA}$ 的 ITO/Ag(Au)/ITO 夹层膜在 $550 \mu m$ 波长可见光透过率为82.8%, 经 $250^\circ C$ 退火后薄膜电阻可降到 $4.4 \Omega/\square$ 。

生产节拍:16片/140秒

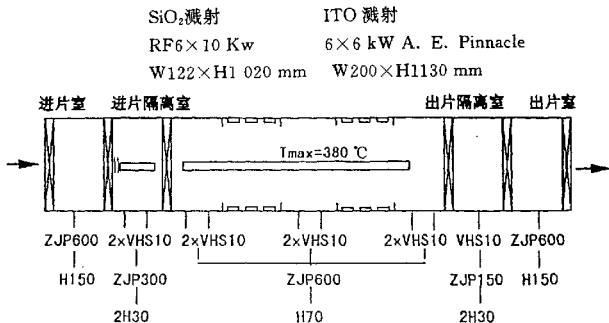
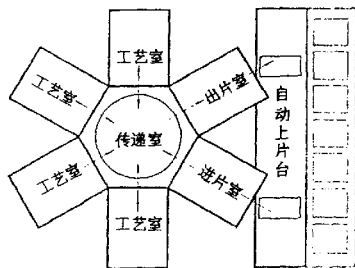


图14 国内生产的 ITO 膜连续磁控溅射镀膜设备

虽然串联式的连续磁控溅射镀膜设备满足大批量生产的需要是没有问题,但是在 TFT 矩阵片成膜工艺中,为了提高成品率必须解决颗粒污染问题。为此必须对设备经常维修和保养,设备生产效益下降。另一方面,为了控制

来自基片架小车的颗粒污染,亦要定期对基片架小车进行清洗,所以最近国外又开发了片处理式溅射设备,这种设备的基本构成见图15的所示;它是在六边形或七边形的中心传递室周围分别连接进片室、出片室、加热室和溅射沉积室,每个真空室与中心传递室之间均有隔离阀,进片室抽真空后,由设在中心传递室的基片搬运机械手将基片移至加热室,经过加热后的基片再由搬运机械手送至溅射室,这种设备是采用基片固定的镀膜方式,通过阴极背面的磁场扫描而不断改变刻



蚀区域,以达到膜层均匀的目的。在溅射 ITO 膜或高熔点金属膜时,为了解决颗粒污染问题,阴极系统是垂直安装,基片是由翻转台板而竖立与阴极并行,实行侧向水平溅射成膜。

目前国外在 TFT-LCD 生产中普遍都使用这类设备,其被镀基片尺寸为 $450 \times 500 \text{ mm}$ 、 $550 \times 650 \text{ mm}$ 以及 $600 \times 830 \text{ mm}$ 。最近正在开发的能处理超大尺寸基片对角线为 $1000 \times 1000 \text{ mm}$ 的镀膜设备也是采用这类片处理式结构。

参考文献

- 1 李云奇:真空镀膜技术与设备。(东北工学院出版社)
- 2 Michael Wright and Terry Beardow. J. Vac. Sci. Technol. A4(3), May/Jun 1986. P388~P392
- 3 Twin Mag. The New Generation of Sputtering Technology. LEYBOLD(样本)
- 4 M. Scherer, J. Schmitt, R. Latz, and M. Schanz, J. Vac. Sci. Technol. A10(4), Jul/Aug 1992, P1772~1776.
- 5 S. BeiBwenger, G. Brauer, W. Dicken and J. Szczybowski, Surface and Coating Technology, 60(1993) 624~628.
- 6 王福贞:“旋转磁控柱状弧源多弧离子镀膜机”,真空,1997.2。
- 7 张宝复、曲学基、姚永生:“真空离子镀金(掺金镀)技术”。中国真空学会第四届学术年会论文集,1993年10月上海。
- 8 C. Schaefer, G. Brauer, J. Szczybowski, Surface and Coating Technology 93 (1997) 37~45.
- 9 J. Szczybowski, G. Brauer, M. Ruske, A. Zmely "A Temperable LOW Emissivity Coating Prepared by Twin Magnetron LOW Emissivity Coating Prepared by Twin Magnetron Reactive Sputtering" LEYBOLD SYSTEMS GmbH. Germany, Unpublish.
- 10 姜燮昌编译:“ITO膜的溅射沉积技术”《真空》杂志社1998年2月。
- 11 陈国平等:“我国真空与薄膜产业发展的新机遇”。真空,1998,N.6
- 12 石桥晓等:《ULVAC TECHNICAL JOURNAL》No. 43,1995
- 13 伊藤隆生:“电子产品成膜技术的动向”,真空,1998,No. 3