

离子镀及溅射技术

陈宝清 主编

4.442

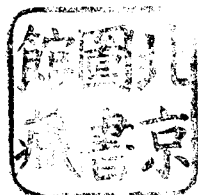
国防工业出版社

TG174.442
20
3
7

离子镀及溅射技术

陈宝清 主编

国防工业出版社



B 746504

内 容 简 介

本书系统阐述了用物理气相沉积技术对材料表面进行改性加工的基础理论、工艺方法和应用。主要内容有：真空物理基础、真空蒸镀、真空溅射、离子镀、离子注入、金属表面性质、镀膜性能、沉积机理与组织结构、膜厚测量以及离子刻蚀和化学气相沉积等。高能级磁控溅射离子镀技术（简称 MSIP 技术）已获得国家发明专利及国家发明二等奖。

本书可供从事气相沉积材料表面改性工作的工厂工人、技术人员、研究人员使用，也可以作为教师、研究生、大学生和专业技术培训班的教学参考书。

离子镀及溅射技术

陈宝清 主编

*

国防工业出版社出版、发行

（北京市海淀区紫竹院南路23号）

（邮政编码100044）

新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168 1/32 印张12¹/₂ 327千字

1990年11月第一版 1990年11月第一次印刷 印数：0,001—2,000册

ISBN 7-118-00577-0/TG·51 定价：7.35元

前 言

“物理气相沉积”(Physical Vapor Deposition 简称“PVD”)技术是物质直接从气态向固态转化的结果。其过程包括物质气化、气相输运和粒子沉积成膜三个基本过程。它具有工艺温度低、沉积速率快、涂层组织致密、附着性好、对环境无污染、无公害等优点,现已用于生产。PVD 技术所包含的三项最基本内容是:真空蒸镀、真空溅射和离子镀。其中真空蒸镀在工业上应用较早;离子镀技术 60 年代中期才开始研究,70 年代始用于生产;虽然真空溅射现象发现较早,但应用在生产上还是在 70 年代磁控溅射技术开发出来之后。PVD 技术目前已广泛应用于电子、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、模具、材料表面强化与改性及其表面合金化等方面。在生产应用中已取得显著经济效益。例如,我们研究成功的“高能级磁控溅射离子镀技术”(简称 MSIP 技术)已获得国家发明专利及国家发明二等奖,国外在学术会议上已正式采用 MSIP 代号。国内用本技术原理制造出的专用设备仅 1986 年就创产值 400 余万元。大连某阀门厂 1980 年从加拿大维兰公司引进双金属疏水阀片,其表面需要无孔电镀镍,每年需要大量外汇,供货又不及时,后来采用磁控溅射离子镀不锈钢技术代替电镀镍,节约了大量外汇。一般冷凝器在喷水冷却时是呈膜状冷凝,效果不好。当采用 MSIP 技术处理后呈冷滴状冷凝,散热效率成倍提高。若刀具上镀上氮化钛,其使用寿命可提高三倍以上。但是,目前它仍是一项正在开发和形成过程中的新技术,至今仍在不断创新和扩展,还远未达到成熟和完善的程度,理论方面的研究可谓刚刚开始。因而,文献资料还很不系统,专著书籍也很少。为

了推动这项新技术的应用和发展,大连理工大学陈宝清教授为研究生、进修生、本科生编写了《离子工学》教材,在此基础上经过修改、增补又编写了本书。

本书仅对真空物理基础、真空蒸镀、真空溅射、离子镀、离子注入、金属表面性质、镀膜性能、组织结构与沉积机理、膜厚测量、离子剥蚀和化学气相沉积等方面内容进行较系统地阐述。

全书由陈宝清主编,并编写一、二、四、六、七、八章和第三章第一、二节。王传恩编写第五章,王斐杰编写第九章,王玉魁编写第十章,韩会民编写第三章第三节。全书由王斐杰担任主审;王传恩初审第一、二、三、八、十章,王玉魁初审第四、五、六、七、九章。书中插图由金桂卿、吕传花描绘。

在编写过程中曾得到国内一些单位的同行专家和日本东海大学黄燕清教授的支持和鼓励,并提供了部分参考资料,在此一并表示感谢。由于编著者水平有限、资料不足、时间仓促、错误在所难免,希望读者给予批评指正。

编 著 者

目 录

第一章 真空物理基础	1
第一节 真空的基础知识	1
一、真空的定义、单位及区域划分	1
二、气体与蒸汽	2
三、理想气体定律	4
四、气体分子运动论的若干重要结论	6
第二节 高真空的获得	11
一、一些抽气的定义	11
二、机械泵	11
三、扩散泵	18
四、蒸汽捕集器	24
五、增压泵	27
六、真空系统的操作要点	29
第三节 高真空测量	31
一、真空规的选择	31
二、低真空规	32
三、麦克劳真空规	33
四、热导真空规	35
五、热阴极电离真空规	38
六、其他高真空量具简介	42
第四节 气相沉积分类	43
一、物理气相沉积的分类	44
二、离子镀与真空蒸镀和真空溅射的比较	45
参考文献	46
第二章 真空蒸镀	47
第一节 蒸镀前的处理	47
一、水洗	48
二、有机清洗剂清洗效果	48
三、超声波清洗效果	49
四、酸洗的效果	50
五、工件的清洗过程举例	50

VI

第二节 蒸发源	52
一、电阻蒸发加热源	52
二、电子束蒸发源	61
三、高频感应加热蒸发源	64
四、辐射加热蒸发源	66
五、坩埚材料	67
第三节 蒸发源的发射特性对镀膜厚度的影响	67
一、点状蒸发源	67
二、小平面对蒸发源	68
第四节 合金、化合物的蒸镀方法	72
一、合金的蒸镀	72
二、化合物的蒸镀	74
参考文献	79
第三章 真空溅射	80
第一节 辉光放电	80
一、辉光放电伏安特性曲线	80
二、正常和非正常（或称异常）辉光放电	84
三、辉光放电的发光区间	85
四、辉光放电过程中阴极附近分子状态	86
五、射频辉光放电	87
第二节 溅射理论	90
一、溅射现象	90
二、溅射两种理论归纳	91
三、溅射系数	92
四、沉积速率	96
五、溅射原子的能量	98
六、沉积过程中的污染	99
第三节 溅射方法	100
一、二极溅射	104
二、三极溅射和四极溅射	105
三、磁控溅射	107
四、几种磁控溅射源	115
五、高频溅射	118
六、反应溅射	120
七、偏压溅射	121
八、磁控溅射离子镀	122
九、合金沉积溅射	125

十、溅射沉积工艺参数对镀膜性能影响	126
参考文献	128
第四章 离子镀	129
第一节 离子镀原理及特点	129
一、离子镀原理	129
二、离子镀特点	131
三、常用离子镀方法	133
第二节 活性反应离子镀	133
一、为什么采用活性反应离子镀法	133
二、活性反应离子镀原理	134
三、活性反应离子镀工艺操作步骤	135
四、ARE法的特点	137
五、活性反应离子镀种类	140
六、工艺参数的确定	142
七、影响镀层性能的因素	145
八、强化活性反应离子镀	152
第三节 空心阴极离子镀	155
一、概述	155
二、HCD法离子镀装置	155
三、HCD电子枪工作原理	157
四、工艺方法	160
五、HCD法铬镀层的性能及其影响因素	161
六、活性反应HCD离子镀法	164
七、影响TiN蒸发速率的因素	168
八、影响涂层结构、硬度、颜色的因素	170
第四节 离子镀应用	173
一、概述	173
二、表面硬化镀层	175
三、耐蚀镀层	178
四、耐热镀层	180
五、润滑镀层	180
六、电子工业中应用	182
七、原子能工业中的应用	182
八、装饰镀层及其他	183
九、材料修复	183
参考文献	183
第五章 金属表面与界面	185
第一节 金属表面	185
一、理想表面	185

二、清洁表面	186
三、成份不同于体内的表面	188
第二节 金属的界面	191
一、相界面	191
二、界面	192
参考文献	198
第六章 表面镀膜	199
第一节 化学吸附和物理吸附	199
一、表面吸附	199
二、吸附几率和吸附时间	203
第二节 薄膜生长	207
一、三维成核生长	208
二、单层生长	209
三、单层上的核生长	209
第三节 分子束外延	210
一、分子束外延——基板结晶和成膜结晶的关系	210
二、影响分子束外延的因素	211
第四节 单晶薄膜及非晶态薄膜制备	215
一、单晶薄膜的制备	215
二、非晶态薄膜的制备	218
参考文献	219
第七章 镀膜性质与膜厚测定	220
第一节 薄膜的基本性质	220
一、电传导	220
二、电阻温度系数TCR	221
三、薄膜的密度	223
四、时效变化	223
五、电介质膜	224
六、镀膜耐蚀性	225
七、疲劳试验	229
第二节 镀膜的附着性能	230
一、镀膜与基板之间的界面	230
二、工艺条件对附着性能的影响	233
三、附着性能实验	235
第三节 膜厚测量技术	236
一、称重法	237

二、探针法	237
三、多光束干涉法	241
四、石英晶体振荡法 (QCO法)	242
五、电阻法	248
六、 β 粒子的回射法	254
参考文献	258
第八章 离子注入	259
第一节 概述	259
一、离子注入发展过程	259
二、离子注入的特点	260
三、离子注入原理及方式	261
第二节 离子注入材料改性的应用	262
一、表面硬化	262
二、耐蚀性的提高	266
三、提高金属的疲劳寿命	270
第三节 离子注入金属表面强化机制	270
一、离子注入物理过程	270
二、强化作用机制及影响因素	272
第四节 离子注入机的组成、类型及其性能要求	276
一、离子注入机的组成	276
二、离子注入机的类型	278
三、对离子注入机的性能要求	280
第五节 离子源	283
一、离子源类型及要求	283
二、气体放电的物理基础	285
三、双等离子体及潘宁离子源介绍	294
参考文献	306
第九章 涂层成份、组织与相结构分析	307
第一节 概述	307
一、涂层分析的意义	307
二、涂层的分析方法	308
第二节 涂层的化学成份分析	316
一、电子探针X射线显微分析	316
二、俄歇电子能谱分析	324
第三节 涂层组织形貌观测	329
一、概述	329

X

二、扫描电镜的工作原理、构造和性能	330
三、扫描电镜的样品及其应用举例	334
第四节 涂层相结构的X射线衍射分析	339
一、X射线分析的物理基础	339
二、X射线衍射分析原理	340
三、X射线分析的实验方法及应用	344
四、X射线衍射在涂层结构分析中的应用举例	346
第五节 涂层组织与相结构的透射电子显微镜分析	348
一、一般概念	348
二、电子衍射	351
三、透射电镜分析在涂层组织与相结构研究中的应用举例	357
参考文献	359
第十章 刻蚀技术和化学气相沉积	361
第一节 刻蚀技术	361
一、等离子化学刻蚀	362
二、离子刻蚀	363
三、反应溅射刻蚀	363
第二节 化学气相沉积	365
一、概述	365
二、化学气相沉积的一般原理	366
三、化学气相沉积技术	370
四、化学气相沉积制备的各种无机材料	373
五、化学气相沉积应用领域	379
第三节 等离子体化学气相沉积	382
一、概述	382
二、等离子体化学输运	384
三、等离子化学气相沉积装置	386
四、等离子体化学气相沉积的应用	388
参考文献	389
附录	389

第一章 真空物理基础

第一节 真空的基础知识

一、真空的定义、单位及区域划分

(一) 真空的定义

“真空”并不是有些人认为“没有东西”的那个真空。真空的定义是：密闭容器内低于一个大气压的空间。完全没有任何东西的空间称为“绝对真空”，这个条件是永远达不到的。

(二) 真空的单位

在真空技术中常用“真空度”和“压强”，这是两个概念，不能混淆。压强越低意味着真空度越高，反之真空度越低则压强就越高。因为真空度与压强有关，所以真空的计量单位是用压强来表示的。

真空的程度是用压力的单位“Torr”表示，在国际单位制中用Pa来表示，两者的关系为 $1\text{Torr}=133.322\text{Pa}$ 。本书中用“Torr”来表示真空度，其原因是书中的大量图、表中的数字均是用压力单位“Torr”表示的，为了实际中使用方便，在正文及图中没有直接换算，而在书末以附录列出了各种压力单位换算表，可供查对。

(三) 真空区域的划分

为了研究真空方便，把真空划分为若干区域。通常用容器的主要结构尺寸（ d ）与容器内某一瞬间的压强下气体分子平均自由程（ λ ）之比来划分。

1. 低真空

$\lambda \ll d$ 760~1Torr, 此时每立方厘米内的分子数为 $10^{16} \sim 10^{18}$ 个。气体分子数目多, 分子之间碰撞频繁, 气体分子平均自由程很短。

2. 中真空

$\lambda \leq d$ $1 \sim 10^{-3}$ Torr, 此时每立方厘米内的分子数为 $10^{16} \sim 10^{18}$ 个。气体分子数减少, 分子的平均自由程可以与容器的结构尺寸比拟了。分子之间的碰撞次数减少, 分子与容器壁的碰撞次数增加; 容器中压强下降, 真空度升高。在这种状态下, 气体的热传导和内摩擦与压强有关。

3. 高真空

$\lambda > d$ $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torr, 此时每立方厘米内分子数为 $10^{12} \sim 10^{16}$ 个。容器中分子数很少, 分子在运动过程中相互间的碰撞很少, 绝大多数的分子与空间器壁碰撞。这时气体分子的平均自由程与容器结构尺寸比较相差很大。容器中的真空度很高, 压强很低, 气体的热传导和内摩擦与压强无关。

4. 极高真空

$\lambda \gg d$ $10^{-6} \sim 10^{-9}$ Torr, 此时每立方厘米内的分子数在 10^{10} 个以下, 分子间碰撞极少, 分子主要与容器壁碰撞。

5. 超高真空

$\lambda \gg d$ 10^{-9} Torr 以下, 有时把 $10^{-9} \sim 10^{-18}$ Torr 称为超高真空范围, 10^{-13} Torr 以下称为宇宙真空。

二、气体与蒸汽

在实际工作中, 常常会遇到各种气态物质。每一种气体都有一个特定的温度, 在该温度以上, 无论如何压缩, 气体也不会液化, 这个温度叫做气体的临界温度。利用临界温度来区分是气体还是蒸汽。温度高于临界温度的气态物质称为气体, 低于临界温度的气态物质称为蒸汽。一般以室温为标准, 来区分气体和蒸汽。

表 1-1 是几种物质的临界温度。从表中可以看出, 氮、氢、

氮、氢、空气等物质的临界温度远低于常温，所以在室温下它们是“气体”。二氧化碳的临界温度和室温接近，极易液化。而水蒸汽、有机物质和气态金属均为蒸汽。

表1-1 几种物质的临界温度

物质	临界温度 (°C)	物质	临界温度 (°C)
氮	-267.8	氩 (Ar)	-122.4(150.71K)
氢	-241.0(33.23K)	氧 (O ₂)	-118.0(154.77K)
氟	-228.0(44.43K)	氪 (Kr)	-62.5(209.38K)
氦	-147.0(126.25K)	氙 (Xe)	+14.7(289.74K)
空气	-140.0	二氧化碳	+31.0
乙醚	+194.0	铁 (Fe)	+3700.0
氨 (NH ₃)	+132.4	甲烷 (CH ₄)	-82.5
酒精	+243.0	氯 (Cl ₂)	+144.0
水 (H ₂ O)	+374.2	一氧化碳	-140.2
汞 (Hg)	+1450.0		

把各种固体或液体放入密闭的容器中，在任何温度下都会蒸发，蒸发出来的蒸汽形成蒸汽压。在一定温度下，当单位时间内蒸发出来的分子数同凝结在器壁和回到蒸发物质的分子数相等时的蒸汽压，叫做该温度下的饱和蒸汽压。饱和蒸汽压与温度有关，随着温度上升而增加，随温度下降而减小，但同体积无关。表1-2是几种物质的饱和蒸汽压。

表1-2 几种物质的饱和蒸汽压

物质名称	在20°C下的饱和蒸汽压 (Torr)
水	17.5
机械泵油	10 ⁻² ~10 ⁻⁵
汞	1.8×10 ⁻³
密封油脂	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁷
普通扩散泵油	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁸
275超高真空扩散泵硅油	5×10 ⁻¹⁰ (25°C)

在真空技术实践中，要使安装的真空系统符合要求，必须了解构成系统所用材料的饱和蒸汽压是否高出系统所要求的真空度。一般材料的饱和蒸汽压要低于所需真空度两个数量级。

三、理想气体定律

为了解真空状态气体运动规律，可以利用理想气体模型推导出定律。

理想气体的假设条件为

- (1) 分子可以想象为弹性质点。
- (2) 分子间的相互作用仅限于弹性碰撞。
- (3) 分子占有的空间比分子活动空间少很多，因此可以忽略不计。

气体的密度愈大，实际气体在性质上与理想气体的区别愈大。真空技术中所遇到的是稀薄气体，这种稀薄气体在性质上与理想气体差别很小。因此，在研究稀薄气体的性质时，应用理想气体的状态方程可以不做任何修正。描述处于平衡状态的质量为 M 的理想气体，可利用 $P \cdot V \cdot T$ 值来表示。其中 T 为绝对温标。

$$T = 273 + t \quad (\text{K}) \quad (1-1)$$

(一) 波义耳定律

一定质量的气体，在恒定温度下，气体的压强与体积的乘积为常数。

$$pV = C \quad (1-2)$$

$$\text{或} \quad p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (1-3)$$

(二) 盖·吕萨克定律

一定质量的气体，在压强一定时，气体的体积与绝对温度成正比。

$$V = CT \quad (1-4)$$

$$\text{或} \quad V = \frac{V_0}{T_0} \cdot T \quad (1-5)$$

(三) 查理定律

一定质量的气体，如果保持体积不变，则气体的压强与绝对温度成正比。

$$p = CT \quad (1-6)$$

或
$$p = \frac{p_0}{T_0} T \quad (1-7)$$

完全遵守上述三定律的气体称为理想气体。

(四) 理想气体的状态方程

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (1-8)$$

式中 M ——气体质量；

μ ——气体分子量；

R ——气体常数， $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。

气体状态方程反映了气体的 $P \cdot V \cdot T \cdot M$ 四个量之间的关系，可以推导出上述三定律为该方程的三种特殊情况。真空技术中常用 PV 表示气体量之多少，状态方程只适用于温度不太低，压强不太高的情况。

(五) 道尔顿定律

容器中气体由相互不起化学作用的不同成份所组成，各成份的气体压强为 p_1 、 p_2 ， $\dots$ ， p_k ，混合气体所占的体积为 V ，总压强为 P ，那么混合气体的气体量应等于各气体成份气体量之和，即

$$pV = p_1V + p_2V + \dots + p_kV + \dots + p_nV = V \sum_{K=1}^n p_k \quad (1-9)$$

$$p = \sum_{K=1}^n p_k \quad (1-10)$$

上式说明，不起化学作用的混合气体的总压强等于各组成气体分压强的总和。

四、气体分子运动论的若干重要结论

(一) 气体分子的速度分布

在一定容器中的气体分子是处于不断地运动状态，它们相互之间及和器壁之间频繁地碰撞着。在一定温度条件下，速率在 $V \sim V + dV$ 之间的分子数为

$$\begin{aligned} dNV &= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mV^2}{2KT}} V^2 dV \quad (1-11) \\ &= F(V) dV \end{aligned}$$

式中 N —— 气体分子总数；
 m —— 气体分子质量；
 T —— 气体温度(K)；
 K —— 玻尔兹曼常数。

$$F(V) = \frac{dNV}{dV} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mV^2}{2KT}} V^2 \quad (1-12)$$

该函数叫做气体分子速率分布函数，也叫做麦克斯威速率分布定律。

(二) 最可几速率 V_p

最可几速率即在一瞬间最大多数气体分子所具有的速率，用 V_p 表示。由分布函数的极值条件，可得到最可几速率 V_p 值。

$$\frac{dF(V)}{dV} = 0 \quad (1-13)$$

$$V_p = \sqrt{\frac{2KT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \text{ (cm/s)} \quad (1-14)$$

图 1-1 是气体分子速度随温度的变化的分布图。

(三) 平均速度

在一定温度下，一定空间的所有气体分子的速率加起来，再被气体分子总数相除，即得到平均速率。