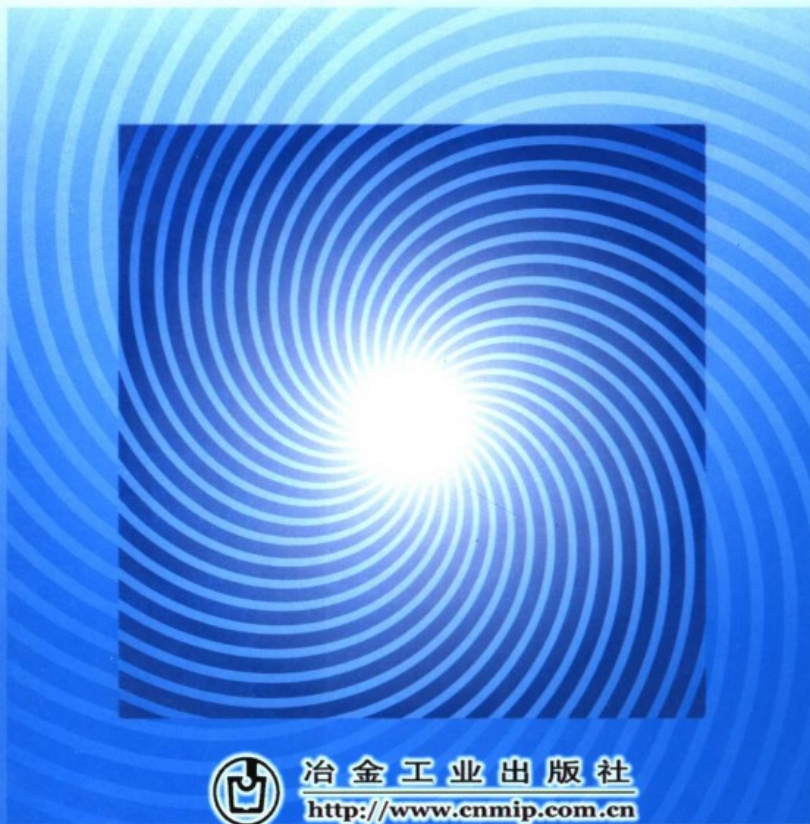


多弧离子镀技术 与应用

张 钧 赵彦辉 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>



ISBN 978-7-5024-4429-7



9 787502 444297 >

定价 28.00 元

销售分类建议：材料工程

多弧离子镀技术与应用

张 钧 赵彦辉 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2007

内 容 提 要

本书是近 20 年来国内外大量相关文献的综合、分析、整理并结合作者的相关研究工作总结而成的。全书共分 11 章。第 1 章重点介绍了多弧离子镀的沉积原理与技术特点;第 2 章、第 3 章介绍了多弧离子镀的沉积工艺、大颗粒的控制及设备发展;第 4~7 章分别介绍了多弧离子镀在超硬反应膜、高温防护涂层、表面装饰膜以及功能膜制备方面的应用,给出了丰富的应用实例;第 8 章介绍了多弧离子镀技术制备合金涂层的成分设计及控制;第 9 章分析了超硬反应膜的形成元素;第 10 章、第 11 章分别介绍了多弧离子镀的镀-渗复合工艺和脉冲偏压多弧离子镀新技术。

本书适合从事材料表面改性,特别是从事真空镀膜技术研究开发及实际生产应用的科技工作者阅读,也可供材料表面工程专业的研究生、本科生参考。

图书在版编目(CIP)数据

多弧离子镀技术与应用/张钧,赵彦辉编著. —北京:
冶金工业出版社,2007. 12

ISBN 978-7-5024-4429-7

I. 多… II. ①张… ②赵… III. 离子镀-技术
IV. TG174. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 193046 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 郭庚辰 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 符燕蓉 李文彦 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4429-7

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2007 年 12 月第 1 版;2007 年 12 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 8.5 印张;225 千字;260 页;1-3000 册

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

作为气相沉积表面改性的主要技术之一的多弧离子镀技术,具有很多独特的技术特点,在机械加工、表面装饰、高温防护等应用领域获得了广泛的应用。

近年来,科技人员在多弧离子镀技术的设备改进、工艺完善、膜系开发以及与其他表面沉积技术相结合等方面取得了长足进步,为多弧离子镀技术积累了更加广泛、更加有效的应用技术。

目前,有关多弧离子镀技术的阐述主要散见于相关学术刊物和此前的一些关于表面沉积技术的书籍中,迄今为止,国内尚无专门针对多弧离子镀技术及其应用的著作面世。

本书以多弧离子镀技术为中心,围绕其技术、工艺、设备和应用,有针对性地展开相关论述,力求为读者提供关于多弧离子镀技术的系统、翔实和有效的、全方位的、具有较强实用性的内容。

本书引用列举了 20 年来国内外大量的相关文献,使本书得以丰富充实,在此,向文献的作者致以深切的谢意。本书的出版得益于沈阳大学出版基金的资助,得益于大连理工大学三束材料表面改性国家重点实验室及沈阳大学表面改性技术与材料研究所的老师和研究生的有益讨论和大力支持。

尽管我们付出了极大的努力,但由于作者水平所限,本书难免仍存在疏漏、不足、甚至错误之处,诚恳希望读者批评指正。

作 者

2007 年 10 月

目 录

1 多弧离子镀的沉积原理与技术特点	1
1.1 真空镀膜技术概论	1
1.1.1 真空镀膜技术	1
1.1.2 真空镀膜技术分类	4
1.2 多弧离子镀的基本结构与沉积原理	14
1.3 多弧离子镀的技术特点	17
1.4 多弧离子镀的应用	19
2 工艺参数及液滴的控制	21
2.1 大颗粒的产生	21
2.1.1 产生原因	21
2.1.2 大颗粒的输运	23
2.2 大颗粒的去除	24
2.2.1 大颗粒发射的抑制	24
2.2.2 在等离子体输运过程中大颗粒数量的减少	25
2.2.3 其他过滤器	33
2.3 大颗粒的控制效果	34
2.4 大颗粒控制的工艺实现及优化	36
2.4.1 弧电源	36
2.4.2 工艺参数的控制	36
2.4.3 过滤器的采用	37
参考文献	37
3 多弧离子镀设备的改进	42
3.1 国内外早期设备	42

3.1.1	国外早期设备简介	42
3.1.2	国内早期设备简介	45
3.2	现阶段设备进展	47
3.2.1	国外设备进展	47
3.2.2	国内设备进展	55
3.3	设备技术发展方向	63
	参考文献	63
4	多弧离子镀超硬反应膜	66
4.1	多弧离子镀 TiN 超硬反应膜	66
4.1.1	TiN 膜的沉积工艺	67
4.1.2	TiN 膜层结构	71
4.1.3	TiN 膜层缺陷——液滴	72
4.1.4	TiN 膜层的摩擦磨损性能	73
4.1.5	TiN 膜层的机械加工性能	75
4.2	多弧离子镀 CrN 超硬反应膜	76
4.3	多弧离子镀 ZrN 超硬反应膜	82
4.4	多弧离子镀 (Ti, Al)N 超硬膜	86
4.4.1	(Ti, Al)N 膜的制备技术	86
4.4.2	(Ti, Al)N 膜层	88
4.4.3	(Ti, Al)N 膜的沉积参数	88
4.4.4	(Ti, Al)N 膜的相组成及晶体结构	89
4.4.5	(Ti, Al)N 膜的硬度和杨氏模量	91
4.4.6	(Ti, Al)N 膜的过渡层与结合力	92
4.4.7	(Ti, Al)N 膜的氧化腐蚀性能	94
4.4.8	(Ti, Al)N 膜的机械加工性能	96
4.5	多弧离子镀 (Ti, Cr)N 超硬膜	98
4.6	多弧离子镀 (Ti, Zr)N 超硬膜	102
4.7	多弧离子镀多元超硬反应膜	107
4.7.1	TiAlZrN 超硬反应膜	107

4.7.2 TiAlCrN 超硬反应膜	111
参考文献.....	115
5 多弧离子镀高温防护涂层	120
5.1 高温防护涂层概述	120
5.1.1 高温防护涂层的历史发展 ^[1]	120
5.1.2 高温防护涂层的作用	123
5.2 MCrAlX 高温合金防护涂层 ^[2]	126
5.2.1 MCrAlX 型涂层的氧化和腐蚀	127
5.2.2 MCrAlX 型防护涂层的组元及作用	131
5.2.3 多弧离子镀 MCrAlX 型防护涂层的 示例	134
5.3 Ti-Al-Cr 系高温钛合金防护涂层	137
5.3.1 高温钛合金的氧化行为	137
5.3.2 高温钛合金防护涂层综述	138
5.3.3 Ti-Al-Cr 系高温钛合金防护涂层	139
5.4 热障涂层	144
5.4.1 热障涂层的基本设计	144
5.4.2 氧化锆的基本物理化学性质	145
5.4.3 黏结层材料	146
5.4.4 热障涂层制备工艺	148
5.4.5 热障涂层研究重点	149
参考文献.....	149
6 多弧离子镀装饰涂层	152
6.1 TiN 装饰涂层	152
6.2 ZrN 装饰涂层	156
6.3 掺金装饰涂层	157
6.4 其他装饰涂层	161
参考文献.....	163

7 多弧离子镀在功能薄膜中的应用	165
7.1 DLC 膜	165
7.2 CN 膜	169
7.3 氧化物薄膜	169
7.3.1 氧化钛薄膜	169
7.3.2 氧化锌薄膜	172
7.3.3 氧化铟锡(ITO)薄膜	174
7.3.4 氧化镁薄膜	175
7.3.5 氧化铝薄膜	176
7.3.6 氧化铜薄膜	177
7.4 金属膜	178
7.5 贮氢薄膜	179
7.6 其他复合薄膜	180
7.7 本章小结	180
参考文献	181
8 多弧离子镀合金涂层的成分问题	187
8.1 合金(反应)膜的制备方法	188
8.1.1 单元素靶多靶共用	188
8.1.2 镶嵌组合	189
8.1.3 合金靶应用与成分问题	190
8.2 成分析现象的一般规律	192
8.3 成分析效应的基本物理解释	194
8.3.1 基片不加负偏压的情形	195
8.3.2 基片加一定负偏压后的情形	196
8.3.3 阴极靶材各组元含量对成分析的影响	197
8.3.4 基片负偏压对成分析的影响	198
8.4 靶材成分设计	199
8.4.1 设计方法(1)	200

8.4.2 设计方法(2).....	201
8.5 本章小结	205
参考文献.....	205
9 超硬反应膜形成元素分析	207
9.1 超硬膜形成元素	207
9.1.1 合金元素选择的制约因素	207
9.1.2 基体元素与合金化元素	210
9.2 超硬反应膜合金元素的物理特性分析	212
9.3 合金化元素的作用	217
9.3.1 铬(Cr)元素的作用	217
9.3.2 钒(V)元素的作用	218
9.3.3 锆(Zr)元素的作用	219
9.3.4 硅(Si)元素的作用	220
9.3.5 钼(Mo)元素的作用	221
9.3.6 钇(Y)、铪(Hf)、硼(B)元素的作用	222
9.4 多元超硬反应膜的发展趋势	222
参考文献.....	224
10 多弧离子镀、渗复合工艺	226
10.1 多弧离子镀、渗复合工艺	226
10.1.1 离子渗氮、离子镀复合工艺	226
10.1.2 加弧辉光渗镀复合工艺.....	228
10.1.3 镀渗复合工艺.....	232
10.2 研究的前沿问题及发展方向.....	233
参考文献.....	233
11 脉冲偏压多弧离子镀.....	236
11.1 脉冲偏压工艺的工作原理.....	236
11.2 脉冲偏压沉积工艺.....	236

11.3	脉冲偏压多弧离子镀技术的特征和内涵·····	237
11.3.1	脉冲偏压多弧离子镀的热力学类型和特征·····	237
11.3.2	镀膜等离子体的物理原理·····	238
11.3.3	镀膜电路的电磁兼容问题·····	241
11.4	脉冲偏压对薄膜组织结构及性能的影响·····	248
11.5	脉冲工艺在制备各种膜层中的应用·····	252
11.6	脉冲工艺在工业生产中的应用前景·····	254
11.7	发展方向和前景·····	255
	参考文献·····	258

1 多弧离子镀的沉积原理与技术特点

1.1 真空镀膜技术概论

1.1.1 真空镀膜技术

真空镀膜技术是真空应用技术的一个重要领域,它是以真空技术为基础,利用物理或化学的方法并且吸收了电子束、分子束、离子束、等离子束、射频、磁控等一系列新的技术,为科学研究与生产提供了膜层涂覆的新工艺、新技术。简单地说,在真空中把金属、合金或化合物进行蒸发(或溅射),使其在被涂覆的物体(称基板、基片或基体)上凝固、沉积的方法就称为真空镀膜。

众所周知,在某些物体或材料的表面上,只要镀上一层很薄的膜,就能使物体或材料具有许多新的良好的物理和化学性能。过去在物体表面上镀膜的方法主要有电镀法和化学镀膜法,前者是通电,使电解液电解,被电解的离子镀到作为电解液另一个电极的基体表面上,因此,这种镀膜的条件,基体必须是电的良导体,而且膜层厚度也难于控制;后者是采用化学还原法,必须把膜材配制成溶液并能迅速参加还原反应,这种镀膜方法不但膜的牢固度差,而且膜层既不均匀也不易控制,同时还会产生大量的废液造成严重的公害,因此这两种被人们称之为湿式镀膜技术的镀膜工艺受到了很大的限制。

真空镀膜技术则是相对于上述的湿式镀膜技术而发展起来的一种新的镀膜技术,通常称为干式镀膜技术。由于这种镀膜技术是在真空条件下进行的,因此人们称这种镀膜技术为真空镀膜技术。

真空镀膜技术与上述湿式镀膜技术相比较具有明显优点:

(1) 膜材和基体选材广泛,膜的厚度可以进行控制以制备具有各种不同功能的功能性薄膜。

(2) 真空条件下制备薄膜,环境清洁,膜不易受到污染,因此可获得致密性好、纯度高、膜层均匀的膜。

(3) 与基体附着强度好,膜层牢固。

(4) 干式镀膜既不产生废液也无环境污染。

真空镀膜技术主要有真空蒸发镀、真空溅射镀、真空离子镀、真空束流沉积、化学气相沉积等多种方法。除化学气相沉积法外,其他几种方法均具有以下共同特点:

(1) 各种镀膜都需要一个特定的真空环境,以保证制膜材料在加热蒸发或溅射过程中所形成的蒸气分子的运动不致受到大气中大量气体分子的碰撞、阻挡和干扰,并消除大气中杂质的不良影响。

(2) 各种镀膜都需要有一个蒸发源或靶子以便把蒸发制膜的材料转化成气体。目前由于源或靶的不断改进,从而大大地扩大了制膜材料的选用范围,无论是金属、金属合金、金属间的化合物、陶瓷或有机物质,都可以蒸镀各种金属膜和介质膜,而且还可以同时蒸镀不同材料而得到多层膜。

(3) 蒸发或溅射出来的制膜材料(以下称膜材)在与待镀的工件生成薄膜的过程中,对其膜厚均可进行比较精确的测量和控制,从而保证了膜厚的均匀性。

(4) 每种薄膜都可以通过微调阀精确的控制镀膜室中残余气体的成分和含量,从而防止蒸镀的材料氧化,可以把氧的含量降低到最小的程度,还可以充入惰性气体等,这一点湿式镀膜是无法做到的。

(5) 由于镀膜设备的不断改进,镀膜过程可以实现连续化从而可以大大地提高产品的产量,而且在生产过程中没有对环境的污染。

(6) 由于在真空条件下制膜,所以膜的纯度高,密实性好,表面光亮不需要再加工,这就使得膜层的力学性能和化学性能比电镀膜和化学膜好。

早在 20 世纪初,大发明家爱迪生就提出了唱片蜡膜采用阴极溅射进行表面金属化的工艺方法,并于 1930 年申报了专利,这便是薄膜技术在工业应用的开始。但是这一技术当时因受到真空技术发展和其他相关技术发展的限制,其发展速度较慢,直到 20 世纪 40 年代这一技术由于在光学工业中得到应用,才有了迅速发展,并且逐渐形成了薄膜光学,成为光学的一个重要分支。

真空镀膜技术在电子学等方面开始主要是用来制造电阻和电容元件,但是随着半导体技术在电子学领域中的大量应用,真空镀膜技术就成了晶体管制造和集成电器生产的必要工艺手段。

我们知道,电子显微镜能揭开微观世界的奥秘,但其标本必须经真空镀膜处理才能观察,激光技术的核心——激光器需要镀上精密控制的光学膜层才能使用,太阳能的利用也与真空镀膜技术息息相关。

用真空镀膜技术代替传统的电镀工艺,不但能节省大量的膜材和降低能耗,而且还会消除湿法镀膜中所产生的环境污染,因此在国外已经大量使用真空镀膜来代替电镀为钢铁零件涂覆防腐层和保护膜,冶金工业也用来为钢板和带钢加镀铝防护层。

塑料薄膜采用真空镀膜的方法加镀铝等金属膜,再进行染色,即可得到用于纺织工业中的金银丝等制品,或用于包装工业中的装饰品薄膜。

建筑用玻璃采用镀膜技术已经十分盛行,因为这种镀膜,不但可以美化和装饰建筑物,而且可以节约能源,这是因为在玻璃上镀反射膜可以使低纬地区的房屋避免炎热的阳光直射室内,从而节约了空调费用,玻璃上镀滤光膜和低辐射膜,可使阳光射入,而作为室内热源的红外辐射又不能通过玻璃辐射出去,这在高纬地区也可达到保温节能的目的。

近些年来,随着真空镀膜技术由过去传统的蒸发镀膜和普通的二级溅射镀膜发展为磁控溅射镀膜、离子镀膜、分子束外延、离子束溅射等一系列新的镀膜工艺,几乎任何材料都可以通过真空

镀膜的方法涂覆到其他材料的表面上,这就为真空镀膜技术在各种工业领域中的应用开辟了更加广阔的道路。

1.1.2 真空镀膜技术分类

真空镀膜技术又称为气相沉积技术,一般分为两大类,包括物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。

物理气相沉积是指在真空条件下,利用各种物理方法,将镀料气化或原子、分子或使其离子化为离子,直接沉积到基体表面上的方法,主要包括真空蒸镀、溅射镀膜、离子镀膜等。

化学气相沉积是把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物、单质气体供给基体,借助气相作用或在基体表面上的化学反应,在基体上制得金属或化合物薄膜的方法,主要包括常压化学气相沉积、低压化学气相沉积和兼有 CVD 和 PVD 两者特点的等离子化学气相沉积等。

1.1.2.1 真空蒸发镀膜

真空蒸发镀膜装置,主要包括真空室、真空系统、蒸发系统和真空测控设备。其核心在于蒸发系统,主要是加热源。

根据热源的不同,真空蒸发镀膜可以简单分为以下几种方法:

(1) 电阻加热法。让大电流通过蒸发源,加热待镀材料,使其蒸发。对蒸发源材料的基本要求是:高熔点,低蒸气压,在蒸发温度下不会与膜材发生化学反应或互溶,具有一定的机械强度,且高温冷却后脆性小等性质。常用的蒸发源材料是钨、钼、钽等高熔点金属材料。按照蒸发源材料的不同,可制成丝状、带状和板状等,见图 1-1。

(2) 电子束加热法。是用高能电子束直接轰击蒸发物质的表面,使其蒸发。由于是直接在蒸发物质中加热,避免了蒸发物质与容器的反应和蒸发源材料的蒸发,故可制备高纯度的膜层。这种加热方法一般用于电子元件和半导体用的铝和铝合金,此外,用电子束加热也可以使高熔点金属(如 W, Mo, Ta 等)熔化、蒸发。图 1-2 为电子束加热蒸镀示意图。

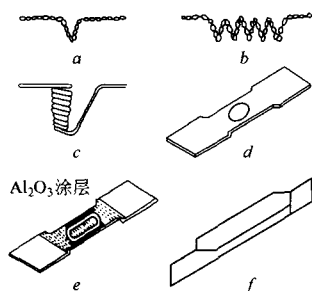


图 1-1 电阻加热蒸发源

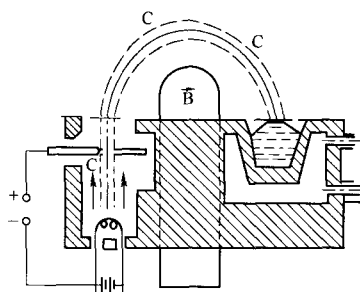


图 1-2 电子束加热蒸发示意图

(3) 高频感应加热法。是在高频感应线圈中放入氧化铝或石墨坩埚,将蒸镀的材料置于坩埚中,通过高频交流电使材料感应加热而蒸发。这种方法主要用于铝的大量蒸发,得到的膜层纯净而且不受带电粒子的损害。

(4) 激光蒸镀法。采用激光照射在膜材的表面,使其加热蒸发,见图 1-3。由于不同材料吸收激光的波段范围不同,因而需要选用相应的激光器。例如,用二氧化碳连续激光加热 SiO_2 、 ZnS 、

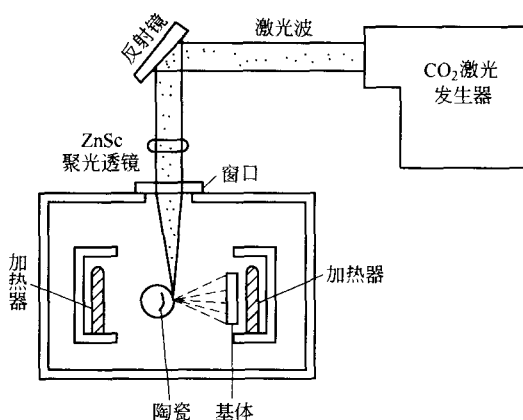


图 1-3 激光蒸镀

MgF₂、TiO₂、Al₂O₃、Si₃N₄等膜材；用红宝石脉冲激光加热 Ge、GaAs 等膜材。由于激光功率很高，所以可蒸发任何能吸收激光光能的高熔点材料，蒸发速率极高，制得的膜成分几乎与膜材成分一样。

1.1.2.2 真空溅射镀膜

在真空中，利用荷能粒子轰击材料表面，使其原子获得足够的能量而溅出进入气相，然后在工件表面沉积的过程称为溅射镀膜。溅射镀膜的基本原理是，以镀膜材料为阴极，以工件(基板)为阳极，在真空条件下，利用辉光放电，使通入的氩气电离。氩离子轰击靶材，产生阴极溅射效应，靶材原子脱离靶表面后飞溅到基板上形成膜层。为提高氩气碰撞、电离几率，从而提高溅射速率，多种强化放电过程的技术方法被开发和应用，主要包括三极、四极溅射、磁控溅射、对向靶溅射、离子束溅射、射频溅射、反应溅射等。这些内容在相关的书籍中(《表面沉积技术》，王福贞、闻立时，编著)均有较为详细的阐述，这里就不再赘言。

利用溅射法不仅可以获得纯金属膜，也可以获得多组元膜。获得多组元膜的具有代表性的方法有三种：

(1) 采用合金、化合物靶：用合金或复合氧化物制成的靶，在稳定放电状态，可使各种组分都发生溅射，得到与靶的组成相差不大的膜。

(2) 采用复合靶：由两个以上的单金属复合而成，可有各种形状。

(3) 采用多靶：采用两个以上的靶并使基板进行旋转，每一层约一个原子厚，经过交互沉积而得到化合物膜。

真空溅射可以用来制备耐磨、减磨、耐热、抗蚀等表面强化薄膜、固体润滑薄膜以及电、磁、声、光等功能薄膜材料等。采用 Cr、Cr-CrN 等合金靶或镶嵌靶，在 N₂、CH₄等气氛中进行反应溅射镀膜，可以在各种工件上镀 Cr、CrC、CrN 等镀层；用 TiN、TiC 等超硬镀层涂覆刀具、模具等表面，摩擦系数小，化学稳定性好，具有优良的耐热、耐磨、抗氧化、耐冲击等性能，既可以提高刀具、模具等