

实用镀膜 技术

◎ 王增福 关秉羽 杨太平 等编著



电子工业出版社

PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY

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

实用镀膜技术

王增福 关秉羽 杨太平 魏永明 等编著

電子工業出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书从实用的角度出发,对镀膜技术中最常用的干式镀膜中的物理气相沉积、湿式镀膜(液相沉积)中的电镀方面的知识做较为系统的介绍,不少内容是实际工作的经验总结,可以直接用于生产。

第1篇,重点阐述了真空蒸镀、溅射镀膜、离子镀的工作原理、镀膜方法及设备构造,并对电源电控、PLC控制的自动化镀膜系统的硬件设计和软件编程的相关内容做了比较详细的介绍。第2篇重点介绍了液相沉积中有关电镀的某些内容,其中包括电镀金、银、铜、铬、镍、钯及其合金的镀膜方法及工艺、技术难点、电镀液配方及不合格产品的处理办法。另外还对电镀设备、电源及自动生产线的设计、应用做了较为全面的论述。第3篇介绍了镀膜前处理工艺流程及其设备和电镀的废水处理方法及其设备。第4篇是膜层质量及检测方面的内容。

本书不求内容完备,只求实用和创新。文字通俗易懂,有利于对基础知识的理解、掌握与运用。内容新颖,收集了近些年来镀膜技术中的新发明和新成果的一些内容。

对于从事相关行业的科技工作者、工程技术人员,本书具有较高的参考价值,同时也是本行业工作人员及其他对镀膜技术感兴趣的人士了解镀膜技术及应用的一本很好的入门书籍。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

实用镀膜技术/王增福,关秉羽,杨太平等编著. —北京:电子工业出版社,2008.3

ISBN 978-7-121-06085-4

I. ①实… II. ①王… ②关… ③杨… III. 镀膜 IV. TN241

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第025183号

责任编辑:魏永昌 特约编辑:李云霞

印 刷:北京智力达印刷有限公司

装 订:北京中新伟业印刷有限公司

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编 100036

开 本:787×1092 1/16 印张:33 插页:1页 字数:845千字

印 次:2008年3月第1次印刷

印 数:4000册 定价:58.00元

凡所购买电子工业出版社的图书,如有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010)88254888。

质量投诉请发邮件至 zltz@phei.com.cn,盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

服务热线:(010)88258888。

前 言

随着科学的进步和人们生活水平的不断提高,促使镀膜技术得到了飞速的发展。在许多情况下,人们关心的是材料的表面,在普通的基底材料上若镀以适当的膜,就可以获得奇迹般的效果。膜是物质存在的一种形式。多年来,在膜的理论、制备工艺、测试方法和应用等方面,进行了大量的研究和开发工作,已发展成一门新兴的边缘学科——膜学。它涉及物理学、化学、数学等基础学科和材料、等离子体、真空、测量与控制等技术领域。它是多种学科综合的产物,同时也促进了相关学科和技术的发展。膜学是材料学中最活跃、最富成效、最有前途的一项技术。

镀膜的方法很多,分类方法也各不相同。按膜层的形成方法来分类,可以分为干式镀膜和湿式镀膜。

干式镀膜是指在真空的条件下,应用物理或化学的方法,将材料汽化成原子、分子或使其电离成离子,并通过气相过程,在基体表面沉积一层具有特殊性能的薄膜技术。因此也有人称为气相沉积或真空镀膜。在干式镀膜中有以真空蒸镀、溅射镀膜、离子镀为代表的物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。

湿式镀膜是指将工件置于电解质溶液中,通过化学、电化学的方法,使其表面形成镀层,所以也有人称为溶液法或液相沉积法,它可以分为电镀、阳极氧化、化学镀、化学转化膜处理等几种。

镀膜技术应用范围广泛,如太阳能电池、太阳能集热管、集成电路、半导体器件、平板显示器、光控及节能玻璃、信息存储器件、敏感元件、工模具超硬涂层及手表、眼镜、卫生洁具等日用品精饰层、塑料制品金属化、包装用塑料薄膜等各个领域,在工业现代化和国民经济发展中的作用越来越大,在国内外生产、科研、教学领域受到普遍重视,得到了迅猛发展。

编写《实用镀膜技术》的目的是力图为从事镀膜技术研究、开发、生产及应用的人员提供一本比较实用、内容新颖的工具性书籍。

本书从实用的角度出发,对镀膜技术中最常用的干式镀膜中的物理气相沉积、湿式镀膜(液相沉积)中的电镀方面的知识进行了较为详细的介绍,不少内容是实际工作的经验总结,可以直接应用于生产。

本书共4篇17章。第1章为绪论,简明扼要地介绍了各种电镀膜技术的原理、方法和应用。为了让读者对镀膜技术有比较全面的了解,在这一章中对本书非重点的内容讲的稍多了一些,如化学气相沉积(CVD)等。第1篇为干式镀膜技术。重点介绍了物理沉积方面的有关内容。第2章为干式镀膜技术的基础知识——真空。综述真空的基本概念、真空获得、真空测量及排气、检漏方面的一些基础知识。第3章为真空蒸发镀膜。重点介绍了真空蒸镀的工作原理及各种蒸镀的方法及装置构造。介绍了用于软基体镀膜的卷绕式半连续镀膜机和用于集成电路镀膜的双室镀膜机。第4章为溅射镀膜。介绍了溅射镀膜的工作原理及溅射镀膜方法及设备构造。重点介绍了各种磁控溅射靶的原理及结构。还介绍了太阳能集热管镀膜机和可用于机壳、玻璃镀膜的连续镀膜机。第5章为真空离子镀膜,重点介绍了多弧离子镀和空心阴极离子镀的工作原理、镀膜方法及特点。介绍了离子镀膜的新发展和一机多用的混合式多功能镀膜机。第6章为物理气相沉积镀膜中几种主要电源。重点介绍了各种电弧电源,偏压电

源、磁控溅射靶电源的工作原理、性能特点及使用方法及维修事项。第7章为PLC在PVD中的应用。介绍PLC的基本原理、使用方法和应用于中频溅射镀膜中的硬件设计、软件编程的有关内容。第8章为部分PVD镀膜工艺。这部分内容是在实际镀膜生产中总结出来比较成熟的工艺参数和程序规范,可以直接用于生产。第2篇为湿式镀膜。重点介绍液相沉积中有关电镀的某些内容。第9章为电镀的基础知识,介绍了电镀的基本概念和用于电镀的基本定律及电镀的基本原理。第10章为单金属电镀。第11章为合金电镀,第10章和第11章分别介绍了电镀镍、铬、铜、银、金、钯及其合金的几种实用方法及工艺和技术难点、电镀液配方、不合格产品处理办法。第12章为电镀设备,介绍了电镀挂具、电镀缸池及自动生产线的构造及其特点和注意事项。第13章为电镀电源,介绍了电镀电源的种类、特点、典型产品、选用原则、使用及维护保养方面的有关内容。第3篇为镀前、镀后处理技术。第14章为镀前处理技术及设备,介绍了PVD、电镀镀前的去污、脱脂、清除氧化皮等清洗方面的知识。第15章为电镀污水处理技术,阐述电镀污水的危害及处理的必要性和几种实用的处理技术和实施办法。第4篇为膜层质量及其检测。第16章为PVD膜层质量检测,第17章为电镀镀层性能检测。

本书由王增福、关秉羽、杨太平、魏永明编著,还有李旺、覃有倘、李昶、陈步亮、龙小明等同志参与了本书的编写、资料收集与整理等工作,电子出版社的魏永昌同志也为本书的出版做了大量的工作,编者对这些同志表示衷心的感谢。

在本书的编写过程中,参考了大量有关文献资料,书后仅列举了一部分,在此一并对原著作者表示感谢。镀膜技术发展迅速,本书很难做到内容完备,但求实用和创新,错误和不当之处在所难免,欢迎广大师生和读者指正。

编 者

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 干式镀膜(气相沉积法)	1
1.1.1 物理气相沉积镀膜技术(PVD)	1
1.1.2 化学气相沉积(CVD)镀膜技术	3
1.2 湿式镀膜(液相沉积法)	5
1.2.1 电镀	5
1.2.2 阳极氧化	6
1.2.3 化学镀	6
1.2.4 化学转化膜处理	6
1.3 镀膜技术的用途和应用	6
1.3.1 镀膜技术在装饰品方面的应用	7
1.3.2 镀膜技术在刀具、模具等金属切削加工工具方面的应用	7
1.3.3 镀膜技术在建筑玻璃和汽车玻璃上的应用	8
1.3.4 镀膜技术在平板显示器中的应用	9
1.3.5 镀膜技术在太阳能利用方面的应用	9
1.3.6 镀膜技术在防伪技术中的应用	13
1.3.7 镀膜技术在飞机防护涂层方面的应用	14
1.3.8 镀膜技术在光学仪器中的应用	14
1.3.9 镀膜技术在信息存储领域中的应用	15
1.3.10 镀膜技术在传感器方面的应用	16
1.3.11 镀膜技术在集成电路制造中的应用	19

第 1 篇 干式镀膜——PVD

第 2 章 干式镀膜技术的基础知识——真空	27
2.1 真空的基础知识	27
2.1.1 真空的定义	27
2.1.2 真空的单位	27
2.1.3 真空区域划分	29
2.1.4 气体与蒸汽	30
2.1.5 气体分子运动的基本规律	31
2.2 真空容器——真空镀膜室设计与计算	33
2.2.1 真空镀膜室真空技术指标及检验方法	33
2.2.2 真空镀膜室的设计与强度计算	34
2.3 真空的获得	41
2.3.1 旋片式机械泵	41

2.3.2	油扩散泵	45
2.3.3	罗茨泵	49
2.3.4	涡轮分子泵	49
2.4	真空测量	52
2.4.1	热电偶真空计	52
2.4.2	热阴极电离真空计	52
2.4.3	复合真空计	52
2.5	真空系统的检漏	53
2.5.1	真空检漏的目的及一些基本概念	53
2.5.2	漏气的判断方法	54
2.5.3	真空检漏方法	54
2.5.4	真空检漏技巧	56
第3章	真空蒸发镀膜	58
3.1	真空蒸发镀膜工作原理	58
3.1.1	蒸发过程中的真空条件	58
3.1.2	制膜过程中的蒸发条件	59
3.2	几种主要真空蒸发镀膜技术	60
3.2.1	电阻蒸发镀	61
3.2.2	电子束蒸发镀	63
3.2.3	高频感应加热蒸发镀	65
3.2.4	电弧加热蒸发镀	65
3.2.5	激光束蒸发镀	66
3.2.6	反应蒸镀法	68
3.3	真空蒸发镀膜设备	69
3.3.1	立式真空蒸发镀膜机	69
3.3.2	箱式真空蒸发镀膜机	70
3.3.3	半连续式真空蒸发镀膜机	70
3.3.4	双室半连续真空镀膜机	72
3.3.5	微机控制双室真空蒸发镀膜机	74
第4章	溅射镀膜	80
4.1	溅射镀膜的基本原理	80
4.1.1	辉光放电	80
4.1.2	溅射成膜原理	83
4.2	溅射镀膜技术的种类及特点	85
4.2.1	直流二极溅射	87
4.2.2	直流三极溅射	88
4.2.3	直流四极溅射	88
4.2.4	射频溅射	89
4.2.5	对向靶溅射	89
4.2.6	离子束溅射(IBS)镀膜	90

4.2.7 磁控溅射	91
4.3 溅射镀膜装置	100
4.3.1 涂镀太阳能玻璃集热管的磁控溅射镀膜机	100
4.3.2 连续溅射镀膜机	102
第5章 真空离子镀膜	105
5.1 阴极电弧离子镀	105
5.1.1 电弧离子镀原理	105
5.1.2 电弧蒸发源	106
5.2 空心阴极离子镀	111
5.2.1 空心阴极离子镀成膜条件	111
5.2.2 空心阴极离子枪及其设备	112
5.2.3 空心阴极离子镀技术特点	115
5.3 PVD 技术新进展	116
5.3.1 PVD 混合运用技术及设备	116
5.3.2 复合靶及复合多层镀层的研究及应用	117
5.3.3 脉冲技术的应用	118
5.4 多弧离子镀膜装置	118
第6章 物理气相沉积镀膜中几种主要电源	121
6.1 电弧电源	121
6.1.1 磁饱和放大器式电弧电源	121
6.1.2 晶体管开关式电弧电源	125
6.1.3 高频逆变式电弧电源	129
6.2 偏压电源	133
6.2.1 晶闸管直流偏压电源	133
6.2.2 单极性脉冲偏压电源	141
6.2.3 直流叠加脉冲偏压电源	146
6.3 磁控溅射离子镀靶电源	147
6.3.1 工作原理	147
6.3.2 主要特点	147
6.3.3 应用和注意事项	148
第7章 PLC 在 PVD 中的应用	149
7.1 PLC 的结构及工作原理	149
7.1.1 PLC 的基本结构	149
7.1.2 PLC 的基本工作原理	151
7.1.3 PLC 与个人计算机的区别	151
7.1.4 PLC 技术指标	155
7.2 PLC 应用程序	159
7.2.1 常用编程软元件的种类、编号及使用	159
7.2.2 存储单元的寻址方式	172
7.2.3 PLC 编程指令	172

7.3 PLC 的应用开发	187
7.3.1 PLC 控制系统规划设计的步骤及内容	187
7.3.2 PLC 控制系统开发中硬件资源分配及接线	188
7.3.3 PLC 常用编程方法及编程操作	192
7.3.4 PLC 的编程软件及使用	194
7.4 PLC 在 PVD 中的应用	198
7.4.1 中频磁控溅射离子镀工艺要求	198
7.4.2 中频溅射离子镀镀膜机自动控制系统	199
7.4.3 自动控制系统使用方法	203
7.4.4 异常情况的报警及处理	211
7.4.5 重点注释说明	212
7.4.6 程序监控	212
第 8 章 部分 PVD 镀膜工艺	217
8.1 装饰膜 PVD 镀制工艺	217
8.1.1 装饰件材料(底材)	217
8.1.2 装饰膜种类	217
8.1.3 部分金属基材装饰膜颜色	217
8.1.4 装饰膜的镀制工艺	218
8.2 高速钢刀具增寿膜 PVD 镀制工艺	222
8.2.1 TiN 涂层镀制工艺	223
8.2.2 TiAlN(氮化钛铝)镀制工艺	225
8.2.3 TiN-C ₃ N ₄ 镀制工艺	225
8.2.4 用 PVD 沉积金刚石涂层技术	226
8.3 PVD 镀制太阳能的光-热转换能效薄膜和光-电转换膜的镀制工艺	226
8.3.1 太阳能光-热转换能效薄膜的镀制工艺	226
8.3.2 太阳能电池薄膜制备工艺	228
8.4 其他镀膜工艺	232
8.4.1 智能窗玻璃薄膜的镀制工艺	232
8.4.2 手机视屏减反射膜的镀制工艺	233
8.4.3 高透明低方阻 ITO-Ag-ITO 柔性工件镀膜工艺	234
8.4.4 单银 Low-E 玻璃镀制工艺	235
8.4.5 热障涂层的 PVD 沉积技术	236

第 2 篇 湿式镀膜——电镀

第 9 章 电镀的基础知识	239
9.1 基本概念	239
9.1.1 溶剂、溶质和溶液	239
9.1.2 物质的溶解度	239
9.1.3 物质的结晶	239

9.1.4	溶液的浓度	240
9.1.5	电解质溶液	240
9.1.6	同离子效应	241
9.1.7	溶度积	241
9.1.8	pH值与缓冲溶液	241
9.1.9	胶体溶液	243
9.1.10	络合物	243
9.1.11	表面活性剂	243
9.1.12	两类导体	244
9.1.13	法拉第电镀定律	244
9.1.14	电流效率	244
9.1.15	参比电极	245
9.1.16	电极电位	245
9.1.17	电极的极化	245
9.1.18	氢过电位	247
9.2	电镀基础	247
9.2.1	电镀的基本原理	247
9.2.2	电镀的作用、分类及应用范围	248
9.2.3	影响电镀层沉积质量的因素	249
9.2.4	决定电镀层质量的重要标志	253
9.2.5	电镀液的主要性能测试方法	254
第 10 章	单金属电镀	263
10.1	镀铜	263
10.1.1	焦磷酸盐镀铜	264
10.1.2	硫酸盐镀铜	269
10.1.3	氰化镀铜	271
10.1.4	其他无氰镀铜	274
10.1.5	不合格铜镀层退镀方法	278
10.2	镀镍	278
10.2.1	普通镀镍(暗镍)	280
10.2.2	镀光亮镍	284
10.2.3	氨基磺酸盐镀镍	287
10.2.4	镀黑镍	288
10.2.5	不合格镀层的退除	289
10.2.6	镀镍工艺的新发展	289
10.3	镀铬	291
10.3.1	概述	291
10.3.2	镀铬液成分及工艺条件	294
10.3.3	镀铬工艺	300
10.3.4	镀铬工艺的新发展	306

10.3.5 镀铬故障产生原因及排除方法	310
10.3.6 不良铬镀层的退除	312
10.4 镀金	312
10.4.1 亚硫酸盐镀金	313
10.4.2 低氰化物镀金	314
10.4.3 氰化物镀金	315
10.5 镀钯	317
10.5.1 工艺规范	318
10.5.2 溶液的配制方法	318
10.5.3 镀钯溶液成分和工艺规范的影响	318
10.5.4 杂质的影响及去除方法	319
10.5.5 不合格镀层的退除	319
第 11 章 合金电镀	320
11.1 合金电镀基本原理及其分类和特点	320
11.1.1 金属共沉积的基本条件	320
11.1.2 金属共沉积的类型	320
11.1.3 影响金属共沉积的因素	321
11.1.4 电镀合金的阳极	323
11.2 电镀铜锡(青铜)合金	324
11.2.1 焦磷酸盐镀低锡铜锡合金	324
11.2.2 柠檬酸盐-锡酸盐镀低锡青铜	329
11.2.3 氰化物镀铜锡合金	330
11.2.4 不合格镀层的退除	333
11.3 电镀镍铁合金	333
11.3.1 工艺规范	333
11.3.2 溶液的配制方法	334
11.3.3 溶液成分和工艺规范的影响	334
11.4 电镀镍钴合金	334
11.5 电镀钴镍合金	335
11.6 电镀金铜合金	336
11.6.1 工艺规范	336
11.6.2 溶液的配制方法	337
11.6.3 溶液成分和工艺规范的影响	337
第 12 章 电镀设备	339
12.1 镀槽	339
12.1.1 镀槽的结构	339
12.1.2 加热装置	345
12.1.3 冷却装置	345
12.1.4 搅拌装置	345

12.2 过滤设备	346
12.2.1 板框式过滤机	347
12.2.2 筒式过滤机	348
12.2.3 镀前处理溶液过滤机	349
12.3 干燥与除氢设备	349
12.3.1 干燥平台	350
12.3.2 干燥箱与除氢设备	350
12.3.3 机械化干燥室	350
12.4 电镀通用挂具	350
12.4.1 通用挂具的形式和使用的材料	351
12.4.2 挂具的截面积计算	352
12.4.3 挂具的使用要求	353
12.4.4 挂具的绝缘	353
12.5 电镀自动生产线	354
12.5.1 直线式电镀自动生产线	354
12.5.2 环形电镀自动生产线	356
12.5.3 PLC 在电镀铬自动线上的应用	357
第 13 章 电镀电源	367
13.1 电镀电源的应用现状与发展趋势	367
13.2 电镀电源基本原理	368
13.2.1 硅整流电源	368
13.2.2 晶闸管整流电源	377
13.2.3 高频开关电镀电源	406
13.3 典型电镀电源	407
13.3.1 实验用电镀电源	407
13.3.2 ZD 系列硅整流电镀电源	410
13.3.3 KD10 系列晶闸管电镀电源	411
13.3.4 KD20 系列晶闸管电镀电源	415
13.3.5 GKD10 系列高频开关电镀电源	416
13.3.6 SMD 双系列脉冲电源	421
13.4 电镀电源的选择与使用	423
13.4.1 电镀电源的选择	423
13.4.2 电镀电源的使用方法及技巧	424
13.5 电镀电源维修及保养	428
13.5.1 电镀电源维护保养	428
13.5.2 电镀电源的常见故障分析	428

第 3 篇 镀前、镀后处理技术

第 14 章 镀前处理技术	433
14.1 PVD 镀前处理	433

14.1.1 PVD 镀前镀件表面净化处理的基本方法	433
14.1.2 PVD 镀前清洗的基本程序	437
14.2 电镀镀前处理	439
14.2.1 表面整平	439
14.2.2 除油(脱脂)	450
14.2.3 浸蚀(酸洗)	454
第 15 章 电镀污水处理技术	459
15.1 含铬废水处理技术	459
15.1.1 含铬废水的来源及排放标准	459
15.1.2 含铬废水处理技术	459
15.2 含氰废水处理技术	465
15.2.1 含氰废水的来源及排放标准	465
15.2.2 含氰废水处理技术	466
15.3 酸、碱废水处理技术	467
15.3.1 酸碱自然中和	467
15.3.2 投药剂中和	467
15.3.3 过滤中和	468
15.4 重金属废水处理技术	469

第 4 篇 膜层质量及检测

第 16 章 PVD 膜层质量检测	473
16.1 膜层硬度检测	473
16.2 镀层厚度检测	474
16.2.1 β 射线背散射测厚法	474
16.2.2 轮廓仪法和干涉仪法	476
16.2.3 球痕法和球面法	476
16.3 膜层结合强度检测	476
16.3.1 划痕试验法	477
16.3.2 胶带剥离法	478
16.3.3 画线画格后急热急冷热循环试验法	478
16.4 膜层应力检测	478
16.4.1 X 射线应力测量的基本原理	479
16.4.2 氮化钛膜层的应力测定	480
16.5 膜层孔隙率的检测	480
16.6 薄膜涂层色泽测定	481
16.6.1 色度学基本原理	481
16.6.2 颜色的测量	482
16.6.3 测色仪器	483
16.7 膜层显微结构的分析	484

第 17 章 电镀镀层性能测试 486

17.1 外观检查 486

17.1.1 对镀层的质量要求 486

17.1.2 对镀层的废品规定 486

17.1.3 对各种镀层的外观要求 486

17.2 电镀镀层厚度的测试 488

17.2.1 无损厚度测试方法 489

17.2.2 用溶解法测量镀层的平均厚度 490

17.2.3 库仑法和电位连续测试法 491

17.3 电镀镀层结合强度的测量 493

17.3.1 通过对镀层摩擦试验方法,检验镀层的结合强度 493

17.3.2 通过对镀层切割试验方法检验镀层的结合强度 493

17.3.3 通过镀层变形试验方法检测镀层的结合强度 494

17.3.4 通过对镀层剥离试验方法检验镀层的结合强度 494

17.3.5 通过对热镀层加热试验方法检验镀层结合强度 494

17.3.6 阴极试验法 495

17.4 电镀镀层孔隙率的测定 495

17.4.1 最简单的湿润滤纸贴置法 496

17.4.2 孔隙率的计算方法 497

17.5 电镀镀层硬度的测量 497

17.5.1 显微硬度计 497

17.5.2 硬度值的计算 498

17.6 电镀镀层内应力测量 498

17.6.1 弯曲阴极法 498

17.6.2 螺旋收缩仪法 499

17.6.3 长度变化法 499

17.7 镀层延展性测量 499

17.8 电镀镀层耐蚀性的测量 500

17.8.1 户外暴晒(露)试验(ISO 4542—1981) 500

17.8.2 人工加速腐蚀试验 502

17.8.3 金属镀层耐蚀性测定结果的评定 507

参考文献 513

第1章 绪 论

镀膜的方法很多,分类方法也各不一样。按膜层的形成方法来分类,可以分为干式镀膜和湿式镀膜。

干式镀膜是指在真空的条件下,应用物理或化学的方法,将材料汽化成原子、分子或使其电离成离子,并通过气相过程,在基体表面沉积一层具有特殊性能的薄膜技术,所以也称为气相沉积或真空镀膜。干式镀膜技术可以分为物理气相沉积(Physical Vapor Cleposition, PVD)和化学气相沉积(Cheical Vapor Cleposition, CVD)。

湿式镀膜是指将工件置于电解质溶液中,通过化学、电化学的方法,使其表面形成镀层,所以也有人称为溶液法或液相沉积法。

1.1 干式镀膜(气相沉积法)

1.1.1 物理气相沉积镀膜技术(PVD)

PVD 主要的方法有真空蒸镀 (Vacuum evaporation)、溅射镀膜 (Vacuum sputterng)、离子镀 (Ion plating)。

1. 真空蒸镀

真空蒸镀是将镀料在真空中加热、蒸发,使蒸发的原子或原子团在温度较低的基板上析出,形成薄膜。这与水壶煮开水时,冒出的水蒸气使玻璃窗蒙上一层模糊的水汽相似。它是利用电阻加热,高频感应加热或高能束(电子束、激光束、离子束等)轰击使镀膜材料转化为气相而沉积到基体表面上的一种成熟的技术。

电阻加热法装置便宜、操作简单,广泛用于 Au、Ag、Cu、Ni、Cr 等半导体材料及电阻材料成膜,除特殊材料之外,差不多都能满足镀膜要求。电子束蒸发法多用于制作像半导体工业那样要求纯度极高的膜和绝缘物的蒸发、Al 的高速蒸镀、高熔点物质的蒸镀等。

2. 溅射镀膜

溅射镀膜是利用溅射现象而成膜的方法。溅射现象就像在碎石路上投掷一个铁球,石子就会被撞飞出去那样。溅射镀膜是在充有一定量氩气的真空条件下,采用辉光放电技术,将氩气电离产生氩离子(Ar^+),氩离子在电场力的作用下加速轰击阴极,使阴极材料(镀膜材料)被溅射下来,沉积到工件表面形成镀膜的方法。溅射镀膜又分为直流溅射、射频溅射和磁控溅射等。

近年来对溅射镀膜的研究主要集中在提高溅射成膜速率,降低溅射气压及可控离子束溅射等方面。

溅射镀膜法在集成电路、各类平板显示器、电子元器件的生产及光学、钟表工业等许多产业领域中,均得到迅速推广和普及应用,目前已发展成为薄膜制备中的核心技术。

3. 离子镀

离子镀是在真空条件下,利用各种气体放电技术将蒸发原子部分电离成离子,同时产生大量的高能中性粒子,沉积于工件表面形成镀膜的方法。离子镀与真空蒸镀、溅射镀膜根本的不同是前两者在镀膜过程中基片电位为零,而在离子镀膜过程中,基片上需要加一定幅值的负偏压,所以离子镀膜方法比真空蒸镀和溅射镀膜要多。物理气相沉积技术主要方法的差异及工艺特点见表 1-1。

表 1-1 物理气相沉积技术主要方法的差异及工艺特点

工艺名称	源		迁移过程			沉积过程			工艺特点				应用
	方 法	原理	离化方式	离化率 (%)	真空度及气氛 (Pa)	基片偏压 (V)	粒子能量 (eV)	基片升温	沉积速率	附着力	致密性	可镀材料	
真空蒸镀	电阻、电子束加热	蒸发	无	0	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	0	0.1~1	高	高	差	一般	金属、化合物	光学、电子、装饰
溅射镀膜	直流二极溅射	直流辉光放电	直流辉光放电		10~1 氩	0, +	1~10	较低	低	较好	一般	金属、合金	电子
	直流三极、四极溅射	热电子增强辉光放电	热电子+辉光放电		$10^{-1} \sim 6 \times 10^{-2}$ 氩	0, +	1~10	较低	较低	较好	一般	金属、合金	电子
	射频溅射	射频辉光放电	射频辉光放电		1~10 ⁻¹ 氩	0, +	1~10	较低	较低	较好	一般	绝缘材料	电子
	平面溅射	磁控辉光放电	磁控辉光放电		1~10 ⁻² 氩	0, +	1~10	低	高	较好	较好	金属、合金	光学、电子、机械
	同轴溅射	磁控辉光放电	磁控辉光放电		1~10 ⁻² 氩	0, +	1~10	低	高	较好	较好	金属、合金	光学、电子、机械
	S 枪溅射	磁控辉光放电	磁控辉光放电		1~10 ⁻² 氩	0, 1	1~10	低	高	较好	较好	金属、合金	电子
	对向靶溅射	磁控辉光放电	磁控辉光放电		1~10 ⁻² 氩	0, +	1~10	低	高	较好	较好	磁性材料	磁性器件
离子镀	直流二极离子镀	电阻、电子束加热	蒸发	0.1~2	$10 \sim 5 \times 10^{-1}$ 氩	-1000~5000	$10 \sim 10^3$	高	高	好	好	金属	耐蚀、润滑
	直流三极离子镀	电阻、电子束加热	蒸发		$1 \sim 10^{-1}$ 氩及反应气体	-1000~5000	$10 \sim 10^3$	高	高	好	好	金属、化合物	电子、机械、装饰
	射频离子镀	电阻、电子束加热	蒸发	10 左右	$10^{-1} \sim 10^{-3}$ 氩及反应气体	0~5000	$10 \sim 10^3$	较高	高	好	好	金属、化合物	光学、电子、装饰
	活性反应离子镀	电子束加热	蒸发		$10^{-1} \sim 10^{-2}$ O ₂ , N ₂ , C ₂ H ₂ , CH ₄	0~5000	$0 \sim 10^3$	较高	高	好	好	金属、化合物	机械、电子、装饰
	空心阴极离子镀	等离子电子束	蒸发	22~40	$1 \sim 10^{-1}$ 氩及反应气体	0~-200	$10 \sim 10^2$	较高	较高	较好	好	金属、化合物	耐磨、装饰
	热阴极离子镀	热电子弧光放电	蒸发		$1 \sim 10^{-1}$ 氩及反应气体	0~-200	$10 \sim 10^2$	较高	较高	较好	好	金属、化合物	耐磨、装饰
	电弧离子镀	冷阴极弧光放电	蒸发	80	$1 \sim 10^{-1}$ 真空或反应气体	0~1000	$10 \sim 10^2$	高	很高	好	有液滴	金属、化合物	耐磨、装饰
	磁控溅射离子镀	磁控辉光放电	溅射		$1 \sim 10^{-2}$ 氩及反应气体	-200~1000	$10 \sim 10^2$	高	高	好	好	金属、合金、化合物	机械、装饰

1.1.2 化学气相沉积(CVD)镀膜技术

化学气相沉积(CVD)是在一定的温度下,混合气体之间或混合气体与基体表面之间相互作用,在基体表面形成金属或化合物等固态膜或涂层,使材料表面改性,以满足耐磨、抗氧化、抗腐蚀,以及特定的电学、光学和摩擦学等特殊性能要求的一种技术。

CVD 技术可分为等离子体化学气相沉积(PCVD)、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)、光化学气相沉积(LCVD)、低压化学气相沉积(LPCVD)及热激发化学气相沉积(TCVD)。

1. PCVD

在 PCVD 技术中是利用等离子体中电子的动能去激发气相化学反应,它可以在低的基体温度(一般低于 600°C)下进行沉积。

在 PCVD 装置中,工作气压大约处于 $5\sim 500\text{Pa}$ 的范围内,电子和离子的密度一般可以达到 $10^9\sim 10^{12}\text{个}/\text{cm}^3$,而电子的平均能量可达到 $1\sim 10\text{eV}$ 。PCVD 方法区别于其他 CVD 方法的特点在于等离子体中含有大量高能量的电子,它可以提供化学气相沉积过程所需要的激活能 E_a 。电子与气相分子的碰撞可以促进气体分子的分解、化合、激发和电离过程,生成活性很高的各种化学基团,因而显著降低 CVD 薄膜沉积的温度范围,使得原来需要在高温下才能进行的 CVD 过程得以在低温条件下实现。

常用 PCVD 装置有二极直流辉光放电、射频辉光放电、微波激发等离子体等几种。

图 1-1 是电容耦合的射频 PCVD 装置的典型结构。在装置中,射频电压被加在相对安放的两个平板电极上,其间通过反应气体并产生相应的等离子体,在等离子体产生的活性基团的参与下,在衬底(基体)上实现薄膜沉积。薄膜的生长速度可以达到 $30\text{nm}/\text{min}$ 。

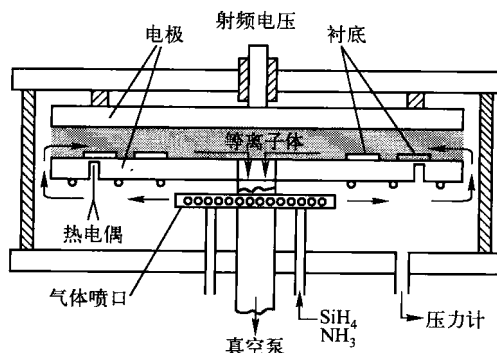


图 1-1 电容耦合的射频 PCVD 装置的典型结构

图 1-2 是电感耦合的射频 PCVD 装置示意图。其中,高频线圈放置于反应容器之外,它产生的交变电场,在反应室内诱发交变的电感电流,使反应气体发生击穿放电和产生等离子体。在反应气流的下流方向放置镀膜,即可获得薄膜的沉积。

图 1-3 是最简单的 $1/4$ 波长谐振式 PCVD 装置示意图。微波天线(即同轴线内的导体)将微波能量耦合至谐振腔中之后,在谐振腔内形成微波电场的驻波,即引起谐振现象。在谐振腔的中心处,微波电场的幅值最大。在此处的石英管中输入一定压力的反应气体,当微波电场的强度超过气体的击穿场强时,反应气体将发生放电击穿现象,并产生相应的等离子体。此时在离子体中或在其下游方向放置衬底,并调节其至合适的温度,即可获得 CVD 薄膜的沉积。