

国外机械工业基本情况

真空检测仪表与装置

上海市通用机械技术研究所

机械工业部科学技术情报研究所

一 九 八 五

77

31

内容简介：本书为《国外机械工业基本情况》的真空检测仪表与装置部分。主要介绍国外真空仪表的现状、发展趋势、学术会议及科研概况。对美国、日本、联邦德国、英、法、瑞士等国的主要真空仪表企业与产品做了重点介绍。可供本专业各级领导干部、工程技术人员和教学工作者参考。

真空检测仪表与装置

上海市通用机械技术研究所 编

*

机械工业部科学技术情报研究所编辑

机械工业出版社出版

机械工业出版社印刷厂印刷

机械工业出版社发行·机械工业出版社书店经售

*

1986 年 3 月北京

代号：85 26 定价：2.35 元

出版说明

机械工业肩负着为国民经济各部门提供技术装备的重任。为适应四化建设的需要，必须大力发展机械工业。上质量、上品种、上水平，提高经济效益，是今后一个时期机械工业的战略任务。为了借鉴国外机械工业的发展道路、措施方法和经验教训，了解国外机械工业的生产、技术和管理水平，以便探索我国机械工业具有自己特色的发展道路，我们组织编写了第三轮《国外机械工业基本情况》。这一轮是在前两轮的基础上，更全面、系统地介绍了国外机械工业的行业、企业、生产技术和科学研究等方面的综合情况，着重报道了国外机械工业七十年代末和八十年代初的水平以及本世纪末的发展趋向。

第三轮《国外机械工业基本情况》共一百余分册，参加组织编写的主编单位包括研究院所、工厂和高等院校共一百余个，编写人员计达一千余人。本书为《真空检测仪表与装置》分册，由机械部仪表局情报室审编，责任编辑：杨丽卿；主编单位是上海市通用机械技术研究所。主要执笔人员：张宗侠、施振明。

机械工业部科学技术情报研究所

目 录

一、综 述	1
(一) 国外真空工业迅速发展的原因	1
(二) 国外真空检测仪器仪表的发展概况	2
1. 全压强测量仪表 (真空计)	2
2. 残余气体分析仪器 (分压强计)	3
3. 检漏仪	4
(三) 国外真空镀膜技术的进展	5
1. 引言	5
2. 国际学术交流	5
3. 发展突出的课题	7
(1) 高速磁控溅射	7
(2) 干式蚀刻技术	9
(3) 低压感应加热蒸发源	10
(4) 离子镀膜	10
(5) 目前国外真空镀膜设备的结构类型	10
(6) 淀积过程的监控	11
(7) 真空镀膜技术在刀具上的应用	12
(8) 太阳能电池	12
(9) 建筑玻璃镀膜	14
(10) 真空镀膜铝薄膜材料的发展应用	15
(11) 激光加热技术用于真空镀膜	15
(12) 束流淀积技术	15
4. 结论	15
二、国际学术会议论文及美国、日本真空学会年会论文选介	17
(一) 第八届国际真空会议(1980)论文选介	17
(二) 第七届国际真空冶金会议(1982)薄膜论文选介	21
(三) 美国真空学会第30届年会(1983)论文选介	23
(四) 日本真空协会第24届真空联合讲演会(1983)论文选介	26
三、国外真空产品介绍	32
(一) 真空计	32
1. 英国爱德华公司 (Edwards) 产品	32
2. 日本真空技术公司 (ULVAC) 产品	35
3. 日本ANELVA公司产品	36
4. 日本岛津科学仪器公司产品	37
5. 意大利Officine Galileo公司产品	37
6. 联邦德国Leybold-Heraeus公司产品	42
7. 美国MKS公司产品	45
(二) 四极质谱计	47
1. 联邦德国Leybold Heraeus公司产品	47
2. 英国VG气体分析仪器公司(VG Gas Analysis)产品	45
3. 日本真空技术公司产品	49

4. 法国RIBER公司产品	50
(三) 检漏仪	51
1. 日本真空技术公司产品	51
2. 日本岛津科学仪器公司产品	51
3. 联邦德国Leybold Heraeus公司产品	52
(四) 真空镀膜设备	53
1. 蒸发镀膜设备	53
(1) 美国Airco Temascal 公司产品	54
(2) 美国Veeco公司产品	54
(3) 联邦德国Leybold-Heraeus公司产品	54
(4) 日本真空技术公司产品	55
(5) 日本昭和真空株式会社 (SHUWA) 产品	56
(6) 日本岛津科学仪器公司产品	50
2. 溅射镀膜设备	60
(1) 美国Airco-Temascal 公司产品	60
(2) 美国Varian公司产品	61
(3) 日本真空技术公司产品	61
(4) 日本德田制作所 (TOKUDA) 产品	62
(5) 日本岛津科学仪器公司产品	62
(6) 联邦德国Leybold-Heraeus公司产品	62
(7) 列支敦士登Balzers公司产品	64
(8) 日本昭和真空公司产品	64
3. 离子镀膜设备	66
(1) 日本昭和真空公司产品	66
(2) 日本真空技术公司产品	68
4. 淀积过程监控及膜厚测量仪器	68
(1) Inficon 公司产品 (联邦德国Leybold-Heraeus公司的子公司)	68
(2) 美国Airco Temascal 公司产品	68
(3) 美国Veeco公司产品	68
(4) 日本真空技术公司产品	69
(5) 英国 Edwards公司产品	71
(五) 刻蚀设备及监控仪器	72
1. 美国Veeco 公司产品	72
2. 美国Varian 公司产品	72
3. 日本真空技术公司产品	72
4. 日本ANELVA 公司产品	73
5. 英国Iontech有限公司产品	74
6. 法国Alcatel 公司产品	74
四、国外真空企业情况介绍	76
(一) 美国真空企业一覽	76
(二) 日本真空企业及其产品一覽表	80
(三) 日本各真空厂家及其产品情况介绍	84
(四) 其它国家真空企业情况简介	88
五、参考文献	91

一、综 述

(一) 国外真空工业迅速发展的原因

本世纪是真空工业崛起的时代,尤其是近十年来,世界上真空工业的发展更为迅速。不论是真空企业的数量还是产品销售额都成倍的增长。以日本为例,据不完全统计,从事真空产品制造的企业已达一百多家。日本真空产业近几年的销售额平均每年增长20%,五年中增长了一倍。日本真空协会工业部成员企业的年销售额总计为24000万英镑,其它真空企业的年销售额总计为40000万英镑。

回顾以往的历史,真空工业的发展是由各领域科学技术发展的需要和各工业领域的需求推动的。本世纪的主要成就如原子能开发、空间技术、电子学、计算机技术等都以真空技术做为直接基础技术。纵观现代科技的各个领域,几乎无一不与真空技术息息相关,这就是真空技术、真空工业迅速发展的原因。

真空工业是机械工业的前沿工业,它的使命是为各工业部门、科学研究各领域提供先进的成套的真空应用设备及真空仪器仪表。这些设备和仪器大多是技术密集型产品,它们的制造不仅需要现代的物理技术做为基础,而且还必须应用化学、材料学、电子学、冶金学以及机械制造技术等多方面的知识。可以说,真空工业与其它各科技领域既相互依赖又相互促进。

由于各个领域的不断深入,对所研究对象和加工处理对象所处环境提出了越来越严格的要求,这样,真空下的工艺处理便成为越来越主要的手段。不久的将来,真空处理工艺将成为材料工业的基础。

现代电子工业是当代的骄傲,它的基础之一便是真空技术。从电子管、晶体管到集成电路、大规模集成电路、超大规模集成电路均离不开真空技术。真空镀膜、干式蚀刻、电子束退火这些真空技术,真空设备正在电子工业中大显身手。例如,日本真空设备制造业的40%销售额是在电子工业。

核聚变技术与真空技术的关系甚为密切。聚变装置本身即是大型真空装置,其中等离子体与真空容器壁的相互作用问题对真空物理及材料学均提出了值得研究的课题。此外,对这种大型装置的排气、检漏、测量、控制均需要解决一系列真空技术问题,应用一整套真空设备与仪器。

当然,在其它各领域,如太阳能利用、宇宙空间的开发、生物及医学等领域,真空技术应用的例子不胜枚举,真空设备、真空仪器的使用也是必不可少的。

由于应用真空工艺的工业,生产规模不断扩大,对质量稳定性、可靠性以及节约能源等各方面要求日益提高,真空工艺过程的连续化、自动化已成为必然趋势。在某些特殊场合,如有射线干扰等,则需要采用无人操作、远距离控制等措施。所以,自动化、连续化、计算机化将是今后真空工业的主要课题。同时,对各种真空元器件、基础设备的标准化、可靠性的要求也必将越来越高。

本资料主要介绍国外真空工业中真空检测仪器仪表及真空镀膜设备制造工业的情况。鉴于真空工业与真空科学的密切关系,本资料将从学术进展、产品情况及企业情况三个方面介绍这一领域的面貌。

(二) 国外真空检测仪器仪表的发展概况

1. 全压强测量仪表(真空计)

真空全压强测量是真空检测的基本任务。由于实际中需要测量的真空度(压力)范围横跨十几个数量级(如 $760 \sim 10^{-12}$ 托),而且不同的压强范围、不同种类的气体所表现的性质有很大不同,这就导致了真空测量原理的多样性,从而发展了众多品种的真空计。至今已有的许多种真空计,大多是基于低压气体的某种特性来间接测量压力的,而且测量结果大多与气体种类有关。这些真空计只适用于不十分宽的压力范围(由其测量原理所决定的),当需要测量较宽范围压强时,往往必须使用二种或更多种的真空计。至今尚没有一种能测量全部压强范围的真空计。

纵观真空计的发展,近十多年来,国际上在真空测量新原理方面没有什么明显的突破性进展,处于相对稳定阶段。目前已有的真空计品种已较全面地复盖了从粗真空到超高真空的广大压力范围,而且,这众多的真空计品种大都已经历了较长时间的考验与反复改进,并充分商品化了。近些年来这一领域的发展以自动化、成套化、计算机化为特征。尤其在仪器的精确性、稳定性、可靠性方面已做了许多工作,有了许多实用性的改进和提高,这与当前世界上以微电子工业为前导的发展潮流是相适应相一致的。下面按真空度范围做一简单叙述。

目前,在超高真空和极高真空范围所使用的真空规,基本上仍是各种类型的电离规。为了克服阻碍扩展测量下限的因素(如:各种原因造成的本底电流、阴极的出气与蒸发等等),人们采取了多种规管结构型式。随着真空科学尤其是表面科学的不断发展,对粒子与表面的相互作用、带电粒子与气体分子的相互作用的研究也不断深入。这种扩展测量下限的努力会不断地前进,人们向极高真空进军的步伐也会逐步加快。

在中真空方面,近些年来,国内外均有进展,适用于 $1 \sim 10^{-6}$ 托的抗氧化的电离规已商品化。

在粗低真空方面,近些年来引人注目的是二种优良的真空计——磁悬浮转子规和薄膜电容式真空规均达到了商品化阶段。

磁悬浮转子规结构简单,精度高。其基本原理是用一小钢球悬浮在磁场中使其高速旋转,由于球周围气体分子对球的阻尼使球减速,其减速程度与气体密度即气体压强有一相依关系,从而可通过测球速来测量压强。此种规量程很宽($760 \sim 10^{-7}$ 毫巴),测量结果几乎与气体种类无关,稳定性好,耐烘烤、耐腐蚀性气体。

薄膜电容式真空规的基本原理是:薄膜腔中气压的变化将引起薄膜的位移,从而引起薄膜电容的变化,通过测量电容达到测量压强的目的。这种规同样也具有量程宽(可跨 10^6 数量级)、精度高(达 $0.03 \sim 2\%$)、稳定性好、与气体种类无关及耐腐蚀等优点,所以在工业和校准方面都得到了广泛应用。

近些年来,随着真空技术应用范围的不断扩大,对常用的真空测量仪表提出了高精度、高稳定及小型化的要求。上述的磁悬浮转子规和薄膜电容式规是达到了这些要求的优良产品。用于 10^{-9} 托以下压强测量的主要规管——BA规,近几年,G.Messer等人对其长期使用的稳定性进行了研究,采取了对离子收集极退火、溅射等措施,使规管系数的稳定性得到了明显的改善。

适用于各种特殊场合,如用于航天环境、可控热核反应、高能加速器系统等场合的真空

测量规管，各国也进行了不断地改进与探索。因为在这些场合，测量将碰到许多特有的干扰。日本研制了适用于加速器系统的抗干扰的交流讯号超高真空计。

在其它测量原理方面的探索也在进行。如：日本电子综合研究所采用石英晶体对 $760 \sim 10^{-3}$ 托的压强测量进行了研究。研究表明：晶体阻抗变化与压强的关系可用于压强测量。

目前，计算机化是真空仪表发展的明显特点。国外大多数真空测量仪表都配备了微处理器，采用了数字显示，可以自动切换量程、自动调整发射电流、自动地在整个测量范围内进行测量，同时兼做继电器使用，按预先设定的压强输出控制信号进行真空系统自动控制，带有用于自动记录的信号输出，可随时记录测量结果。总之，通过计算机化使仪表的功能得到了充分的发挥，成为过程控制的有效工具。

2. 残余气体分析仪器（分压强计）

真空系统中气体的识别是很重要的。今天，各种分压分析仪器不仅在高或超高真空系统中用来检测残余气体成份，而且也用于高压系统中气体成份的检测。带有专门设计的电离源的分析器，可用来在真空镀膜期间监测淀积物的成份。专门设计的分析器可用于宇宙空间探索。总之，分压分析器可用来确定和控制许多过程因素。

今天，实用优点较多的分压分析器主要有二类，即磁扇形质谱分析仪和四极质谱计（或称四极滤质器）。

四极质谱计是用得最广的分压分析仪器。它的销售量约占目前所有分压分析仪器销售量的95%。世界上有许多公司都在制造四极质谱计，通过对许多绕路类型的选择和改进，其性能已日趋完善。目前，在化学分析领域中，色谱—质谱联机（GC/MS）已成为极其重要的分析手段。在色谱—质谱联机中的质谱仪器也已大量采用四极质谱计。预计，四极质谱计将继续是最广泛应用的分压分析仪器。

四极质谱计结构简单、造价低，它的核心是四极杆组成的分析室，该室的横截面是双曲线围成的空间。前些年因双曲面加工困难而用四根圆柱杆代替，降低了对高质量数的分辨本领和灵敏度，现在多已做成双曲面形。

在性能方面，四极质谱计的质量数可达1000以上，分辨本领可达3000。在应用一个法拉第筒检测器时四极质谱计可检测 10^{-10} 托的分压，在应用倍增器检测时可检测 10^{-13} 托的分压。如使倍增器离开轴线或在电离室的直线以外，可使噪音大大降低，从而使仪器可检测小于 10^{-14} 托的分压。目前，大多数商品仪器是按这种方法制造的。

四极质谱计的优点是不用磁场、可在较高的全压下（ 10^{-4} 托）操作以及扫描速度快（10次扫描/秒或1质量数/毫秒），可反复扫描，有利于多离子检测。

四极质谱计的缺点是：要求稳定的射频高压电源，电路比较复杂。容易偏离校准状态等。

对四极质谱计的一种改进型式是：在一个 90° 的扇形区内，用一根圆棒和一根直角断面的棒模拟四极电场。这种型式的分析仪器被称为单极质谱计。它的原理与四极质谱计一样，灵敏度和分辨率也与四极型大体一样。然而，由于在单极质谱计中，沿负Y轴方向的振荡被完全地阻止了，从而改善了分辨性能。此外，单极型在制造中的机械准直问题也比四极型容易。但由于单极型对离子的入射要求更严格了（特别是离子能量），因此，单极质谱计的使用并不普及。

对质谱的严格的定性和定量分析需要应用标准谱和一定的校准程序。这种数据一般由分析仪器的制造厂家提供。

美国真空学会定期举办关于分压分析仪器方面的短期课程,向人们提供这方面的背景情况,介绍仪器的性能及合理使用仪器的方法。

展望分压分析仪器的发展前景,预计今后的主要改进将是在运用仪器的过程方面,更多的将是计算机化的发展,低成本的微型计算机以及程序编制方面的发展已允许将分压分析器的输出用于自动过程控制。不久的将来,大多数分压分析仪器将具有适于各种水平的计算机容量(适于数据显示、数据分析或系统加工控制),精密的分压分析器将成为高真空和超高真空系统的必备部分。

3. 检漏仪

目前,检漏仪器可分为两大类,即质谱检漏仪器和非质谱检漏仪器。

质谱检漏仪器是质谱仪的一个特例,大多用氦气做探漏气体,所以又常称氦质谱检漏仪。氦质谱检漏仪发明至今已有40年历史。由于这种仪器的独特优点,使它至今仍保持着在检漏仪方面的统治地位,是今天最主要、应用最广泛、灵敏度最高的检漏仪器。这种仪器不但能确定微小漏孔的位置还能借助标准漏孔来测定漏孔的漏率。

目前生产氦质谱检漏仪的厂家遍布各国。有名的生产厂家有美国 Varian 公司、Veeco 公司,英国 Edwards 公司,法国 Alcatel 公司,联邦德国的 Leybold—Heraeus 公司,日本真空技术公司等。

氦质谱检漏仪近些年来的发展主要是结构小型化、自动化,如自动量程切换、自动控制的进气阀,制成便携式结构便于在大容器大系统上使用等。另一个发展倾向是制成生产线上的专用类型。

此外,美国 Varian 公司发明的返流式检漏仪是一种方便的有竞争力的商品。它利用扩散泵各级压强比与气体分子质量有关的原理来检漏,使仪器能在高压强下工作且不需液氮。

近些年来,氦质谱检漏仪应用的领域越来越广,如:原子能工业中的各种容器、密封管道、系统、高能物理研究用的加速器系统、真空物理仪器及表面分析仪器的超高真空系统、电子工业中的各种电真空器件、微型密封器件(晶体管、集成电路)、机械工业中的各种冷冻空调设备的密封系统以及化工设备中的密封系统等等都需要使用质谱检漏仪来检漏。

随着科研和工业中大型容器和复杂系统的增多,大容器大系统的检漏越来越成为人们关注的课题。比如在核聚变工程、气体离心法浓缩铀工程及激光同位素分离工程中均有这种大型密封系统。对这些系统采用普通的氦质谱检漏方法是相当费时的。对此,近年来采用了空气质谱检漏的方法,即将质谱计调整到适合于氧气和氮气。此种方法可用于初步识别系统漏与不漏,适用于复杂系统的快速初查。

空气质谱检漏仪包括输入系统,冷阱,小型质谱仪和高真空抽气系统。检漏灵敏度仍取决于检漏仪的基本分压灵敏度和系统抽速,即 $Q_{mn} = P_{min} \cdot S$ 。

空气检漏的一个主要优点是:可以得到一个肯定的近似,当操作者探查一个未确定的系统时,对许多漏孔可以忽略。另一方面,对于密封的超小型器件(如晶体管、集成电路)也是工业上的重要课题。由于这些器件的检漏必须在最终封合完成后进行,所以无法进行一般的真空检漏试验,于是出现了背压试验检漏。近年来在背压法方面采用了一种新方法—高压氮弹轰击后再检漏。

另外,计算机与检漏仪的结合使用已经开始,这将对快速定量检漏起很大的推动作用。

在非质谱检漏仪器方面,目前应用的种类和方法有很多,大都有一定的局限性并采用某

种示漏气体,如:卤素检漏仪、气敏检漏仪、超声检漏仪、 SF_6 检漏仪、高频火花检漏仪等。目前,以高频火花检漏仪和卤素检漏仪应用较为广泛,前者可有效地用于玻璃系统的粗查,后者主要用于冷冻空调等使用卤素工质的系统。

(三) 国外真空镀膜技术的进展

1. 引言

真空镀膜技术虽然已有较长的历史,但是真正全面的大规模的发展还是近十几年的事。由于现代科学的发展,各个领域都提出了许多薄膜问题,促使人们不断地探索,导致许多新的淀积原理、装置和新的应用成果不断涌现。

目前,人们已有许多制取涂层的方法,包括使用电解液的电镀,使用化学溶液的化学还原,油漆涂复,等离子热喷镀以及真空镀膜等。这些方法中,适应范围最广,优点最为突出的首推真空镀膜技术。

真空镀膜技术是光学器件镀膜、电子器件镀膜不可缺少的手段。工业上广泛使用的湿法电镀,由于其固有的三废公害问题,早已列为严格限制并应取代之列,而真空镀膜既无公害又省材省能。近些年来,真空镀膜已成功地部分取代了电镀,如塑料件金属化方面应用了真空镀膜,降低了成本。在某些金属件方面的工作也正在发展之中,尤其在镀复高硬度耐磨耐蚀层方面,真空镀膜更有其吸引人的发展前景。与等离子喷镀相比,真空镀膜的应用范围要广的多,前者由于能耗高,温升高,限制了它的应用面。

近些年来,真空镀膜技术的应用范围越来越广,目前,已经用于大规模集成电路的制造,太阳能电池的制造,建筑用真空镀膜玻璃,录音、录象磁带,太阳能集热器吸收膜,切削刀具耐磨耐蚀膜,塑料件金属化,纸张、聚酯薄膜金属化,以铝代银制镜等许多领域,充分显示了这门技术的生命力。

目前,真空镀膜技术的应用范围大致可归纳如下:

光学功能膜——激光的反射、传输、反射和减反射膜,选择吸收膜,建筑玻璃镀膜,家用镜子等。

电学功能膜——固态电路器件,电绝缘,太阳电池等。

机械功能膜——润滑膜,抗磨损膜,刀具硬镀层等。

化学功能膜——抗环境腐蚀膜,蜗轮机叶片防高温腐蚀膜,催化膜等。

装饰膜——手表壳、表带,眼镜,家俱,服装等。

真空镀膜技术的原理种类很多,相应地,真空镀膜装置的种类也很多,而且在不断地发展。下面,将从国际学术交流和发展突出的课题两方面来分析介绍国外真空镀膜技术的进展情况。

2. 国际学术交流

近些年来,与真空镀膜有关的国际学术会议很多,各次会议上发表的真空镀膜方面的学术论文也相当多,基本上较全面地反映了这一领域的科研状况与动向。下面将近些年来一些主要的国际学术会议的概况予以简介。

1977年在奥地利维也纳举行的第七届国际真空会议(与第三届国际固体表面会议联合举行)发表的表面科学与薄膜研究方面的论文最多^[1]。其中有关薄膜的论文有179篇,占全部论文数的25%。表面科学方面的论文有434篇,占全部论文数的60%。二者共占85%。可

见,当时国际上真空科研的主流已是表面和薄膜研究。

1980年9月在法国Cannes举行的第八届国际真空会议上,上述动向更为明显了。会议共发表论文309篇(会议论文集分二卷出版,第一卷《薄膜》,第二卷《真空工艺与真空冶金》)^[2],其中关于薄膜的论文就有176篇,占论文总数的57%。该会议论文内容分布见表1(表中数字为篇数)。

表 1

薄膜 (第一卷)	薄膜制备技术69	薄膜特性研究52	薄膜应用研究55	
	真空淀积技术14 等离子和离子束技术10 外延膜的生长和结构29 电子和激光结晶 5 分析技术11	机械特性 光学性质 电磁特性	微电子学应用 34	硅工艺10 GaAs工艺7 非晶半导体 2 MIM结构 5 电阻膜 5 氧化钽 5 太阳能转换12 显示和传感器件 5
真空工艺和真空冶金(第二卷)	真空科学和技术90		真 空 冶 金 43	
	理论研究 4 工艺的经济性研究18 核能研究21 真空测量19 设备的新进展18 质量控制和检漏10	脱气 6 新真空工艺 3 表面特性与化学成份的相关性20 表面反应和离析14		

在发表的薄膜论文中,关于真空淀积技术方面的论文几乎都是关于高速溅射或反应溅射过程机理的研究文章,这说明,近十年内新的溅射方法正在向更深入的研究发展。另外,关于干法蚀刻技术的研究也是重点。

关于薄膜分析的手段已普遍采用先进的表面仪器(如Anger谱仪, SIMS谱仪,激光微探针等)。

1978年9月举行的第四届国际薄膜会议共发表了158篇论文,均属薄膜特性与结构的关系方面的研究报导^[3]。主要内容涉及薄膜的光学特性、迁移特性、膜中发生的扩散过程等方面。

1982年11月在日本东京举行的第七届国际真空冶金会议共发表论文171篇。其中薄膜文章为90篇(金属薄膜),占全部论文数的53%^[4]。有关薄膜论文内容分布情况见表2(表中数字为篇数):

表 2

特殊功能膜34	薄膜性研究19	淀积技术36
超 导 膜 9 碳膜的性质与特征 4 非晶态薄膜 7 保护性镀层 7 能量转换膜 7	机 械 特 性12 电学和光学特性 4 结 构 分 析 3	蒸发与离子镀层 7 等离子喷镀12 等离子表面处理 8 溅射技术 9

一年一度召开的美国真空学会年会，是国际性真空学术会议，比较及时地交流和反映了当前国际上真空科学领域中的发展动态。现将美国真空学会第29届年会（1982年）和第30届年会（1983年）论文中有关薄膜论文的情况简介如下：

第29届年会共发表308篇论文，其中薄膜方面的论文有52篇，占17%。其它内容为表面科学、电子学材料及其加工、真空工艺、核聚变工艺与真空工艺等。薄膜方面的论文见表3。

表 3

超大规模集成电路对薄膜的需要	2 篇	溅射淀积的合金和化合物	7 篇
超大规模集成电路中的金属化	7 篇	保护性镀层和离子束的应用	4 篇
用于超大规模集成电路的硅化物膜	7 篇	淀积期间离子和表面的相互作用	6 篇
超大规模集成电路的阻挡层和蒸发化合物	8 篇	薄膜方面的招贴论文	11 篇

第30届年会共发表 338 篇论文，其中薄膜方面的论文有75篇，占23%。其它内容为表面科学、真空工艺、电子学材料及其加工、聚变工艺、聚变工艺与真空工艺等。薄膜方面的论文见表4。

表 4

用于生物学和医学的氢化薄膜和硬镀层	8 篇	欧姆接触和半导体的金属化	8 篇
离子束和等离子溅射过程	6 篇	薄 膜 分 析	6 篇
薄 膜 淀 积	11 篇	多组分材料的溅射	9 篇
薄膜物理方面的招贴论文	20 篇	修改薄膜性质的技术	7 篇

3. 发展突出的课题

(1) 高速磁控溅射

(1) 发展与应用简介

传统的溅射工艺虽然具有膜质好，淀积粒子源面积大等优点，但由于它固有的缺点，即淀积速率甚低（一般为几百埃/分），且易使被镀件产生高温，而大大限制了它的应用。

自从七十年代初期，高速磁控溅射出现以来，便改变了这一面貌。由于磁控溅射，不但保留了溅射原来的优点，而且将淀积速率提高到可与高速率的电子束蒸发相比拟的程度，即将原来溅射的速率提高了十倍以上（达到几千埃~1微米/分以上），同时还使被镀件的温升降到几十度左右，这样便大大扩展了它的应用范围，使这门技术迅速进入工业领域。

从机理上说，磁控溅射是基于环隙等离子放电^[6]，即一种由磁场增强的真空中气体辉光放电的特殊形式。由于磁场的作用，放电产生的等离子体被封闭约束在阴极表面附近区域，并产生强烈溅射^[7]，所以又称做 封闭场 溅射（CFS—Closed Field Sputtering）。这种溅射源在美国称做磁控源（Magnetron），在苏联和东欧称等离子源（Plasmatron）。

基于同一原理，磁控溅射又发展了多种不同的结构型式，如平面型、同轴型、倒锥型（S—枪）^{[8][9]}等等。各种类型的工作特性，和适用范围也不尽相同。

由于封闭磁场的存在,辉光放电中电子的运动路程被增长了许多(可达100米)^[10],电子与气体分子碰撞的几率也增加了,电子的能量被充分消耗在电离碰撞上,它最后漂流到阳极时能量已极小^[11],这样,既提高了等离子体的电离程度,又减小了电子轰击基体的能量(如设阳极专吸收电子则更佳)。这就是磁控溅射高速、低温三大优点的由来。由于这些优点,它的应用领域开拓的越来越广泛。

例如:在蒸发镀膜中,蒸发源的热辐射会使被镀件温度升高,所以用蒸发源一般只能在塑料上镀铝,而且还要控制蒸镀时间(一般不得超过20秒)。而用磁控溅射方法则可以在塑料上镀各种高熔点金属而不会使塑料熔化,这对于镀制其它对温升敏感的对象同样有很大意义。目前,在国外,这一技术正在成为塑料件金属化的主要方法,所用的磁控源主要为同轴式磁控源,设备尺寸也向大型发展^[12]。汽车外部构件采用ABS塑料金属化件是这方面的一个典型实例。又如:利用这种技术镀制的新式节能建筑玻璃,在国外正在迅速推广应用,所采用的磁控源是平面磁控源。

由于加偏压的磁控溅射兼有溅射和离子镀的优点,所以又进一步的扩大了它的应用^[13]。如:利用这种技术在手表壳、首饰、切削刀具等物品上反应溅射TiN或TiC等化合物。由于国际上黄金价格大幅度上涨,仿金色的TiN耐磨镀层在手表和首饰上的应用便得到了发展。同时,由于切削刀具被镀上TiN或TiC后经济效益显著,所以也受到很大关注。

② 高速率磁控溅射与电子束蒸发技术的比较

如前所述,磁控溅射的出现是镀膜技术中的一个突破。它与大家熟悉的高效率的电子束蒸发技术不同。在电子束蒸发中,能量载体是电子束流(10~30电子伏特)。当束流轰击蒸发源材料时,能量转变为热,从而发生蒸发(从液相发生)。装有蒸发材料的坩埚即为粒子源。

在高速磁控溅射中,能量载体是离子流(离子能量小于1电子伏特)。当离子轰击靶表面时,能量用于碰撞来产生溅射粒子,溅射从固相发生,靶即为粒子源。

磁控源需要的操作电压(1000伏以下)远比电子束低(一万伏)。电子束蒸发比磁控溅射要求更高的真空度,磁控溅射需要工作气体(如Ar等)。

从粒子源的类型来说,电子枪可看做小面积源,磁控源可看做线型源,传统溅射可看做大面积源,即在源的面积上,磁控源介于电子束和传统溅射之间。

从对镀膜工艺的适应来说,对于长时间镀膜操作,电子束蒸发需要连续加料装置(线材馈送或输送装置),并需对坩埚液面进行监视;对于磁控源来说,长时间镀膜不需要连续加料装置。镀多层膜,电子束可采用单枪多坩埚式结构(各坩埚放上不同材料),磁控源则可使用不同材料的多个靶来达此目的。

就可镀材料范围而言,溅射比蒸发可用材料广泛得多。从设备成本来看,一个额定功率10千瓦的磁控源的成本是同样功率电子束源的 $1/2$ ^[14]。另外,工作情况稳定,易于控制也是磁控源的优点,所需的过程控制仪器也比电子束源少。

综上所述,无论从工艺参数还是从工艺适应性来看,磁控溅射都优于电子束蒸发。故电子束蒸发源将很快被高速磁控源所部分取代,尤其是在电子学领域^[14]。高速磁控源的功率范围在1~100千瓦,最常用的范围是5~15千瓦,类似于最常用的电子束源的功率范围。

但是,电子束蒸发源的应用仍有一定地位。例如:镀铝保护层的钢带的成批生产,以及涡轮发动机叶片的防高温腐蚀镀膜(芯材采用高强度材料,表面为耐高温腐蚀合金)和录音、录像磁带的镀膜等均是电子束蒸发应用成功的实例。

(2) 干式蚀刻技术

干式蚀刻技术是指利用阴极溅射或汽相化学反应等过程对表面进行微细加工（轰击、剥离）的一种技术。可用来对材料表面进行清洗、抛光、减薄、刻蚀等。由于这种技术可以精确控制加工深度，也可进行选择性的加工，所以特别适于微电子器件及精密光学器件等要求高分辨率的加工工艺。随着固体器件向亚微米级线宽方向发展，干式蚀刻技术正迅速取代传统的湿式蚀刻技术，逐步成为现代大规模及超大规模集成电路加工中的关键技术。

干式蚀刻的优点很多，不仅允许更微细图形的加工，而且改善了加工质量和重复性，使得工艺中使用的化学液体和废液大量减少，简化了工艺。

国外至今已发展的干式蚀刻装置的种类，按机理大体可分为三类：即基于物理过程的溅射蚀刻，基于化学过程的等离子蚀刻以及物理和化学过程相结合的反应溅射蚀刻^[15]。其中溅射蚀刻又可分为一般惰性气体辉光放电蚀刻和离子束蚀刻（离子源与蚀刻室分开）。各种干式蚀刻方法的分类与比较见表5。

表5 各种干式蚀刻方法特性的比较

特 性 干式蚀刻方法	离 子 蚀 刻		等 离 子 蚀 刻			反应离子蚀刻	
	溅射蚀刻	离子束蚀刻	激励型蚀刻	同轴型等离子蚀刻	平极电极等离子蚀刻	反应离子蚀	反应离子束蚀
反应种类	物理反应	物理反应	化学反应	化学反应	物理化学反应	物理化学反应	物理化学反应
环 境	非活性离子	非活性离子	活性基的	活性基的	活性基反应离子	反应离子活性基	反应离子活性基
真空度	$10^{-1} \sim 10^{-2}$ 帕	$10^{-1} \sim 10^{-2}$ 帕	$\sim 10^{-2}$ 帕	$10 \sim 10^2$ 帕	$10 \sim 10^2$ 帕	$10^{-1} \sim 10^{-2}$ 帕	$10^{-2} \sim 1$ 帕
最大蚀刻图形宽度	1 微米	1 微米	> 3 微米	> 3 微米	> 3 微米	> 1 微米	> 1 微米
边侧蚀刻量	~ 0.3 微米	~ 0.1 微米	~ 1 微米	~ 1 微米	~ 0.3 微米	~ 0.2 微米	~ 0.1 微米
选择率	小	小	大	大	中	中	中
操作容量	小	小	中	大	中	中	小
加工缺陷	大	大	小	小	中	中	中
应 用	光学器件	光学器件 磁泡器件	多晶硅、 Si_3N_4	光致抗蚀剂 消除，多晶 硅、 Si_3N_4	多晶硅、 Al	Al_2SiO_5 、 多晶硅	Al_2SiO_5 、 多晶硅

近年来，在溅射蚀刻基础上发展的反应溅射蚀刻（RSE）或称反应离子蚀刻（RIE），十分引人注目^[16]。它用反应气体代替惰性气体，使放电气体与基片发生化学反应。由于离子的直线运动造成了蚀刻的各向异性，又可减少粉尘。它的机理正在深入研究，尚未完全清楚，不过，可以预测，不久的将来反应溅射蚀刻将取代等离子化学蚀刻而占主流。当然，由于反应溅射蚀刻中使用的反应气体多为卤素气体，所以设备部件及抽气系统的防污染问题须特别注意，而且为防止蚀刻后的基片暴露大气时表面生成强酸，基片及时的处理也至关重要。另外，为了保证质量，目前的先进设备均带有自动化蚀刻终点监控装置。

日本在干式蚀刻技术的推动下，大规模集成电路的集成度在近几年来约以每二年增加一倍的速度提高，即微细加工的极限尺寸在缩小^[17]。日本ANELVA公司声称，今年开始批量生产64K RAMS器件，1984或1985年批量生产256K RAMS，预计1988至1990年批量生产1M RAMS。这些器件的最大图形宽度分别是2.5~3微米（64K），1.5微米（256K）。

及1微米(1M)。

(3) 低压感应加热蒸发源

低压感应加热蒸发源与磁控溅射和电子束蒸发源相比有它独到之处^[18]，在蒸发源发展过程中占有一定的位置。尤其在日本已广泛使用。目前，此种源已广泛用于聚脂薄膜的蒸铝等方面，比起电阻式源，此种源的运行费用低，寿命长，膜质好。

感应加热是利用放置于高频磁场中的导体产生的涡流电阻损耗来加热和蒸发材料。所用电压一般低于200伏，频率一般在40~50千赫兹。它的特点是蒸发速率高，能耗低（与电子束法比较）。用此法蒸发低熔点金属时淀积速率比用电子束蒸发时高得多。如：当坩埚与基片距离为250毫米，淀积速率为25微米/分（功率5千瓦，材料为铝）。不过，对蒸发铝材的速率要适当限制，因为速率太高时熔化的铝液会蠕升到坩埚外面而造成污染。

另一优点是速率控制容易，可达 $\pm 1 \sim 3$ 埃/秒，而电子束是 ± 10 埃/秒。膜厚分布则与电子束蒸发的结果几乎相同。对于长时间蒸镀，同电子束源一样也需要使用连续供料装置。所用坩埚应根据所蒸发材料而定，对于蒸铝一般可用石墨坩埚（价格便宜）或在其内涂以碳化硼来提高寿命，如选用PBN坩埚效果更好。

(4) 离子镀膜

自1964年，D.M. Mattox提出直流二极型离子镀膜以来，至今已发展了多种类型的离子镀膜方法。由于被镀基板加上了负偏压，离子镀膜的机理可看作是真空蒸发过程与辉光放电过程的叠加，其特点是蒸发材料原子在飞向基板途中将有一部分被电离成离子而轰击基板，从而提高了膜质和绕射性。多年来，人们一直致力于提高蒸发粒子的离化程度，为此发展了多种方法。如高频感应加热离子镀，多阴极离子镀法，活性反应蒸发离子镀，以及空心阴极离子镀等。其中空心阴极离子镀（1972年J.R. Movley和H.R. Smith首先将空心阴极放电应用于真空镀膜而提出）由于其离化率高达20~40%（其它方法只有百分之几）所以受到了人们的欢迎^[19]。它所具有的低电压，大电流的特点，与电子束的高电压，小电流的特点恰成对照。成为产生高密度金属离子的有效方法。另外，活性反应蒸发离子镀方法应用也很多。这种方法成膜速度快，膜层牢度好，可生成的化合物膜的种类与可被镀基材范围均较广，适于制备耐蚀膜。此外，在上述基础上发展的可控活性反应蒸发法（等离子体，蒸发速率及反应气体压强均可分别控制）可以制备质量更高，成分更纯的膜层。近两年来，日本神港精机株式会社研制成的电弧放电型高真空离子镀膜装置，能使蒸发粒子在高真空中离化，不需要充入介质气体，适合于生产中使用。

在离子镀膜中，由于蒸发材料离子轰击基板和辉光放电中Ar离子对基板轰击的清洁作用，所镀膜与基材的结合力提高了，因此，目前各种离子镀膜设备，尤其是空心阴极离子镀膜设备广泛应用于保护性镀层的镀膜。如刀具、模具的高硬度耐磨层的镀膜(TiN镀层)，钢铁零件镀Al层防腐等等。由于离子镀膜的无公害特点，使它在取代公害污染严重的湿法电镀中起着越来越重要的作用。

(5) 目前国外真空镀膜设备的结构类型

国外真空镀膜设备目前主要有以下四种结构型式，即间歇型(Batch type)，盒—盒循环型(Cassette-to-Cassette type)，卷绕式(Roll type)和串联式(In-line type)。总的趋势是向连续化、自动化发展，以达到提高产品质量和生产效率的目的^[20]。各种类型的设备有各自的优点和适用范围。下面，对各种类型的特点及目前主要的应用场合做一简单介绍：

① 间歇型镀膜机是真空镀膜设备的主要结构型式，大量用于实验室及小批量生产，投资也较少。目前生产量仍不断增加，随着镀膜技术的不断创新，其内部使用的粒子源也不断发展，夹具型式也不断改进，如各种各样的行星式夹具等。这种结构类型还发展了二室型的结构，即使粒子源与产品室用闸阀分开，取出产品时，不致使粒子源暴露大气。

② 盒一盒式镀膜机（连续式）

基片盒放入装载室后，该室即被抽至高真空。然后插在盒中的基片一片片自动地被送入相邻的加工室进行淀积或蚀刻，加入完毕后再如法送入卸载室（该室也已抽至真空），直到操作者打开卸载室。

这种结构型式，既提高了生产率，又提高了质量。因为在装载卸载室与加工室间设有真空联锁阀门，所以加工室始终处于真空下，避免了大气中水份、灰尖和氧气等对粒子源及基片的污染。

③ 卷绕式镀膜机

用于可卷绕的大幅塑料薄膜，纸张或金属薄板的连续、快速镀膜。卷有塑料薄膜的滚子可以以450米/分的线速度旋转，高速运动的塑料薄膜通过蒸发源上方时，几百个埃的铝层便可镀上，如果是薄金属板，速度还可大得多。卷绕式镀膜机的转速，一方面受到真空中卷绕驱动机械方面的限制，另一方面取决于蒸汽流的密度。

一个可装二米宽膜的卷绕式镀膜机，生产率是 $10^5 \sim 10^6$ 平方米/天。它是最高效的间隙式镀膜机的日产量的1000倍（镀相似的薄膜尺寸，采用溅射系统的镀膜机）。如此高的生产效率正是它迅速进入工业领域的原因。这种型式的镀膜机，正迅速地结合其它方面的科研成果（如高速率磁控溅射，长寿命的带有束扫描控制的电子束、低温泵、耐高温的塑料薄膜等等），从而得到了更大的发展。录音磁带及太阳能转换的生产是二个应用此种镀膜机成功的例子。目前卷绕式镀膜机最广泛的一种应用是进行聚酯薄膜，聚氯乙烯薄膜，纸张等的真空镀铝，以制造电容器、包装用品、纺织用金银丝等等。生产规模越来越大，投放市场的数量也迅速增多。日本在这方面的发展十分引人注目。

④ 串联式多室镀膜机

这种机器是由装载室—预处理室—镀膜室—后处理室—卸载室等组成。被镀产品的装载器具，由一端进入，从另一端取出。全部操作在镀膜机内部连续进行，主要工序始终不暴露大气。

加工条件稳定，产品质量均匀可靠，便于全自动化控制。安装之后，维修保养可做为固定程序，各个真空室中的工序分开而又连续地进行；还可根据需要增加必要的工序环节。机器可利用时间超过工作时间的85%。机械装置和程序控制装置的可靠性是这种设备的关键。

（6）淀积过程的监控

长期以来，大多使用石英晶体振荡厚度来监控淀积厚度及淀积速率。缺点是易受基体温度变化的干扰，还有操作中更换超负荷的晶体也带来问题^[14]。由于不能区别不同的淀积材料成份，此种方法不适于监控多种成份的合金镀膜过程。

目前，四极质谱仪在分压强测量方面的应用已相当普及，它也被用来测量镀膜室中的残余气体成份及合金成份淀积中的速率监控（粒子蒸汽流的成份分析）。用于多种成份蒸汽流的监控方法还有电子碰撞发射谱法（EIES）和原子吸收光谱法（AAS）。

EIES方法的机理是蒸发源的蒸汽通过传感器时，受到低能电子束的轰击，一些原子在

碰撞中受到激发,其原子外层的电子就跃迁到更高的能级。被激发原子的能级在链锁反应中再次很快降到较低值。并发射出具有特征能量和波长的光子。发射出的光子数与通过传感器头的蒸汽粒子数成比例,即光密度与蒸汽淀积速率成比例。通过测量传感器的光输出信号即可对蒸发材料做成份分析和数量分析^[12-14]。

原子吸收光谱法(AAS)的机理是光通过蒸汽粒子流时,光被吸收,由于不同成份的金属蒸汽所吸收的光波长不同,故用特定波长的光发射,即可测得该种蒸汽成份的速率。

上述几种方法,各有特点和适用范围。但都有一定局限性,尚有待开拓。

另外,运动中的基体温度测量是一个较困难的问题。目前有二种方法被采用:一种是动态热电偶接触测量法。此法可靠,但其机械传输环节复杂,需通过电刷滑环机构将热电偶的电信号引出。另一种方法是非接触测温法,如:红外探测器,它通过镀膜机上的观察窗测量工件表面的红外辐射。这当中有窗口材料造成的衰减,不同材料表面辐射系数的差别等问题。此外,还有光导纤维测量方法,这种方法比较先进。

(7) 真空镀膜技术在刀具上的应用

刀具镀膜技术是刀具材料领域中的革命,经济效益很大。镀过耐磨层的刀具具有良好的综合切削性能,较好地平衡了刀具强度与硬度的矛盾。

硬质合金镀层刀片自1969年问世以来,目前已发展到第三代产品,欧美各国的使用面已达60~70%。目前好的镀层刀片具有三层不同材料的膜层,寿命可提高300%。

目前,国外在刀具上镀高硬度耐磨层的方法一般有二类。一类是化学汽相淀积(CVD)。此法温度约在500°C以下或更低,不损害高速钢的热硬度,所以适于在淬硬的高速钢上淀积耐磨层。另一类是用PVD法镀耐磨层,具体方法很多,如磁控溅射,活性反应蒸发,以及离子镀膜均可。当然具体工艺和难点各有不同,效果也不尽相同。日本真空技术株式会社的超材料研究所近年来研究的空心阴极放电活性反应蒸发法结合了两方法的优点,以高成功率成功地淀积了TiC膜。各种方法的特点比较见表6。

为了避免在化学蒸汽淀积中的热变形及镀后的热处理问题,人们积极探索PVD法镀刀具的工艺。目前,在美、日、德、苏等国已用于生产并积极推广应用^{[124][125]}。所用方法主要有空心阴极离子镀膜及高速磁控溅射两种。日本,以ULVAC公司为代表,极力推广空心阴极离子镀膜镀刀的设备。联邦德国以雷暴—海拉伊斯公司为代表,则努力推广磁控溅射镀刀设备。该公司研制的装置采用与基体相对的双阴极结构,可对复杂零件均匀镀膜。苏联在1978~1980年间也研制了高速钢涂层用的“balam”装置(离子镀膜类型)用来涂复TiN。预计到1985年生产200多台balam装置。

目前,各种刀具涂层中,TiN效果最好。镀后硬度可达2500公斤/毫米²左右,有效地提高红硬性和耐磨性,使寿命大幅度提高。美国Purdue大学对最通用的直径44.45~47.15毫米扁钻进行的切削试验表明,镀TiN后,不仅寿命至少提高三倍,而且能使用较高的切削速度和走刀量,并能提高加工光洁度。美国Wankeshd切削刀具公司最近宣布对其全部系列的扁钻($\phi 19.05 \sim \phi 254$)均镀TiN层。1981年第四届欧洲国际机床展览会(4 EMO)有20多家厂商首次展出了TiN涂层的高速钢刀具。可见刀具镀膜在国外正迅速发展着。

(8) 太阳能电池

利用太阳能的研究工作,由于“石油危机”的冲击而更加被重视了。美、日、西欧等国都将这方面的工作列为开发新能源的重要工作,日本政府曾专门制定了阳光利用计划。