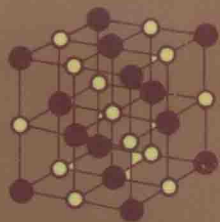
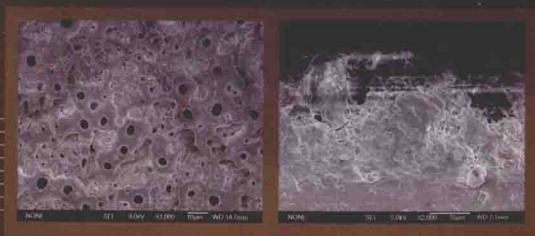


BAOMO JISHU YU
BAOMO CAILIAO



薄膜技术与 薄膜材料

石玉龙 闫凤英 编著



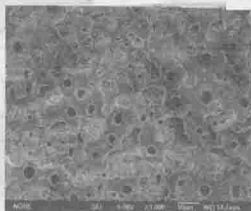
化学工业出版社

BAOMO JISHU YU
BAOMO CAILIAO



薄膜技术与 薄膜材料

石玉龙 闫凤英 编著



化学工业出版社

本书是作者根据多年从事材料表面薄膜制备技术的科研和教学经验编写而成，全书共分4章，分别阐述了材料表面防护装饰膜层的物理气相沉积技术（包括真空蒸发镀膜、溅射镀膜、离子镀膜），化学气相沉积技术（包括简单的CVD相关理论、设备装置、CVD种类等），硬膜及超硬膜的制备技术（金刚石膜、类金刚石膜、立方氮化硼膜、 CN_x 膜及氮化物、碳化物、氧化物薄膜及复合薄膜等），以及利用化学、电化学反应在材料表面制备膜层的技术（包括化学镀、化学氧化、钝化、磷化、电镀、阳极氧化、微弧氧化等内容）。

本书除了具有一定的理论参考价值外，也具有较为广泛的应用价值，既可作为薄膜材料研究专业科技人员的参考书，也可作为高等院校材料类及相关专业的本科生、研究生教学用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

薄膜技术与薄膜材料/石玉龙, 闫凤英编著. —北京:
化学工业出版社, 2015.3
ISBN 978-7-122-22618-1

I. ①薄… II. ①石…②闫… III. ①薄膜技术②薄膜-工程材料 IV. ①TB43②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 301662 号

责任编辑: 杜进祥
责任校对: 王 静

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装厂
850mm×1168mm 1/32 印张 8 字数 210 千字
2015 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

前 言

在人类日常的生产、生活当中，要用到各种各样的材料，这些材料在环境的作用下，往往会发生各类物理、化学作用，引起材料腐蚀、磨损进而发生破坏或失效，因此人类应用各种薄膜制备技术，对材料在使用前进行表面强化或改性处理，从而在其表面获得一薄层防护膜层，以达到一定的耐腐蚀、耐磨损等作用，此外也可利用薄膜制备技术来加工制造零部件、元器件，或使材料获得一定的装饰效果。

利用各种薄膜制备技术对材料表面进行强化和改性由来已久，在古代人们就已经对钢进行淬火处理，来获得坚硬涂层。近现代以来，随着新材料的出现以及人们对材料使用性能的要求越来越高，材料表面的薄膜制备技术研究异常活跃，旧工艺不断更新，新技术、工艺相继问世。

薄膜制备技术种类繁多，涉及广泛。它的基体材料可以是金属材料、有机高聚物材料、无机非金属材料；所制备的薄膜可以由金属或合金组成，也可以由各种化合物组成；薄膜制备可以在真空或一定的气氛中进行，可以在等离子体中进行，也可以在液相中进行。

本书是编著者根据多年本科生、研究生的教学经验，结合自身多年以来的科研工作及科研成果编写而成，分别介绍了物理气相沉积技术、化学气相沉积技术、硬膜及超硬膜的制备、液相中的化学电化学制备技术。在编写过程中，编者参阅一些文献资料，特向原作者表示感谢！青岛科技大学教务处、青岛科技大学

材料科学与工程学院相关领导对本书编写给予了大量的支持，青岛科技大学材料科学与工程学院的张乾副教授、王宝祥副教授及于庆先老师为本书编写给予了許多具体帮助，我们谨向他们表示真诚的感谢。

由于学术水平有限，本书必然会存在诸多问题和不足，殷切希望读者批评指正。

编著者

2014年10月

目 录

1 物理气相沉积

- | | | |
|---------|-----------------|----|
| 1.1 | 物理气相沉积 | 1 |
| 1.2 | 真空蒸发镀膜 | 2 |
| 1.2.1 | 真空蒸发的基本过程 | 2 |
| 1.2.2 | 蒸发热力学 | 3 |
| 1.2.3 | 蒸发速率 | 4 |
| 1.2.4 | 蒸发分子的平均自由程与碰撞概率 | 5 |
| 1.2.4.1 | 蒸发分子平均自由程 | 5 |
| 1.2.4.2 | 碰撞概率 | 6 |
| 1.2.5 | 蒸发源的蒸发特性及膜厚分布 | 7 |
| 1.2.5.1 | 点蒸发源 | 8 |
| 1.2.5.2 | 小平面蒸发源 | 8 |
| 1.2.6 | 蒸发源的类型 | 9 |
| 1.2.6.1 | 电阻加热蒸发源 | 10 |
| 1.2.6.2 | 电子束加热蒸发源 | 11 |
| 1.2.6.3 | 高频感应加热蒸发源 | 13 |
| 1.2.6.4 | 电弧加热蒸发源 | 13 |
| 1.2.6.5 | 激光加热蒸发源 | 14 |
| 1.2.7 | 合金及化合物蒸发 | 15 |
| 1.2.7.1 | 合金的蒸发 | 15 |
| 1.2.7.2 | 合金薄膜的制备方法 | 16 |
| 1.2.7.3 | 化合物蒸发法 | 16 |
| 1.3 | 溅射镀膜 | 17 |
| 1.3.1 | 辉光放电 | 17 |
| 1.3.1.1 | 直流辉光放电的过程与特性 | 18 |

1.3.1.2	帕邢定律	19
1.3.1.3	直流辉光放电的现象与其特性	20
1.3.1.4	高频辉光放电的特性	21
1.3.2	溅射原理	22
1.3.2.1	溅射现象	22
1.3.2.2	溅射机理	23
1.3.2.3	溅射率	23
1.3.2.4	溅射原子的能量和速度	28
1.3.3	溅射镀膜技术	30
1.3.3.1	二极溅射	30
1.3.3.2	三极或四极溅射	32
1.3.3.3	射频(RF)溅射	32
1.3.3.4	磁控溅射	34
1.3.3.5	反应溅射	35
1.4	离子镀膜	38
1.4.1	离子镀原理	39
1.4.2	离子镀膜条件	40
1.4.3	离子镀的特点	42
1.4.4	离化率与离子能量	43
1.4.5	离子的轰击作用	45
1.4.6	离子镀类型	46
1.4.6.1	直流二极离子镀	46
1.4.6.2	三极和多极型离子镀	47
1.4.6.3	射频离子镀	48
1.4.6.4	空心阴极离子镀	49
1.4.6.5	活性反应离子镀	52

2 化学气相沉积

54

2.1	化学气相沉积的特点和分类	54
2.1.1	化学气相沉积的特点	54
2.1.2	化学气相沉积技术的分类	55
2.2	CVD 反应类型	55
2.3	CVD 过程的热力学	57

2.3.1	化学反应的自由能变化	57
2.3.2	CVD 中的化学平衡的计算	59
2.4	CVD 中的气体输运	60
2.4.1	流动气体边界层及影响因素	60
2.4.2	扩散和对流	62
2.5	CVD 中薄膜生长动力学	63
2.5.1	薄膜生长的均匀性	63
2.5.2	温度与沉积速率	65
2.6	CVD 装置	68
2.7	低压化学气相沉积	69
2.8	等离子化学气相沉积	70
2.8.1	等离子体的性质	70
2.8.2	PCVD 的特点	71
2.8.3	常用的 PCVD 装置	73
2.8.3.1	直流等离子化学气相沉积	73
2.8.3.2	脉冲等离子化学气相沉积	75
2.8.3.3	射频等离子化学气相沉积	78
2.8.3.4	微波等离子化学气相沉积	81
2.9	金属有机物化学气相沉积	84
2.10	激光化学气相沉积	87
2.11	分子束外延	89

3

硬膜材料

92

3.1	金刚石薄膜	92
3.1.1	金刚石的结构和特点	93
3.1.2	金刚石的性质及应用	95
3.1.2.1	金刚石的力学性能	95
3.1.2.2	金刚石电学性能	95
3.1.2.3	金刚石的热学性能	96
3.1.2.4	金刚石膜的光学性能	97
3.1.2.5	金刚石膜的其他性能	98
3.1.3	金刚石膜的表征	98
3.1.4	低压合成金刚石的机理	100

3.1.4.1	金刚石膜生长的基本原理	100
3.1.4.2	低压气相生长金刚石的驱动力	101
3.1.4.3	金刚石膜生成的基本条件	103
3.1.5	低压沉积金刚石的方法与装置	103
3.1.5.1	概述	103
3.1.5.2	热丝化学气相沉积	104
3.1.5.3	微波等离子体化学气相沉积金刚石膜	107
3.1.5.4	等离子射流法	111
3.1.6	金刚石涂层刀具	114
3.1.6.1	金刚石涂层刀具的特点	114
3.1.6.2	金刚石涂层刀具的技术性能	116
3.2	类金刚石薄膜	118
3.2.1	类金刚石的相结构与表征	119
3.2.1.1	类金刚石的相结构	119
3.2.1.2	类金刚石膜的表征	120
3.2.2	类金刚石膜的性能	121
3.2.2.1	DLC膜的力学性能	122
3.2.2.2	DLC膜的电学性能	123
3.2.2.3	DLC膜的光学性能	124
3.2.2.4	DLC膜的其他性能	126
3.2.3	DLC膜的应用	126
3.2.3.1	DLC膜在机械领域的应用	127
3.2.3.2	DLC膜在声学领域的应用	128
3.2.3.3	DLC膜在电磁学领域的应用	129
3.2.3.4	DLC膜在光学领域的应用	129
3.2.3.5	DLC膜在医学领域的应用	130
3.2.4	DLC膜的制备方法	131
3.3	立方氮化硼薄膜	131
3.3.1	氮化硼的结构和性质	132
3.3.1.1	六角氮化硼的结构和性质	133
3.3.1.2	菱形氮化硼的结构和性质	134
3.3.1.3	纤锌矿氮化硼的结构和性质	134
3.3.1.4	立方氮化硼的结构和性质	135

3.3.2	氮化硼的相图	135
3.3.3	立方氮化硼的表征	136
3.3.3.1	傅立叶变换红外谱(FTIR)分析	136
3.3.3.2	X射线光电子谱(XPS)分析	137
3.3.3.3	氮化硼膜中化学配比的确定	137
3.3.3.4	薄膜的形貌观测	138
3.3.4	立方氮化硼的性质和应用	138
3.3.5	立方氮化硼的制备方法	141
3.3.5.1	物理气相沉积法	141
3.3.5.2	化学气相沉积法	143
3.3.5.3	物理法与化学法制备 c-BN 膜的比较	144
3.4	CN _x 膜	144
3.4.1	β -C ₃ N ₄ 的晶体结构	146
3.4.2	CN _x 膜的性能	148
3.4.2.1	硬度	148
3.4.2.2	耐磨损性能	149
3.4.2.3	电学性能	150
3.4.2.4	光学性质	150
3.4.3	CN _x 膜的结构分析与表征	151
3.4.3.1	CN _x 晶体结构的分析	151
3.4.3.2	CN _x 薄膜的成分分析	151
3.4.3.3	CN _x 薄膜的 FTIR 分析	152
3.4.3.4	CN _x 薄膜的 Raman 光谱测试	152
3.4.4	CN _x 的制备方法	153
3.4.5	CN _x 薄膜的应用	155
3.4.5.1	氮化碳涂层刀具干切削硅铝合金	155
3.4.5.2	氮化碳涂层刀具干切削淬火钢	156
3.5	氮化物、碳化物、氧化物薄膜及复合薄膜	157
3.5.1	概述	157
3.5.2	氮化物薄膜	161
3.5.2.1	TiN 薄膜	161
3.5.2.2	其他氮化物薄膜	164
3.5.3	碳化物薄膜	165

3.5.3.1	TiC 薄膜	165
3.5.3.2	其他碳化物薄膜	169
3.5.4	氧化物薄膜	170
3.5.4.1	氧化铝镀层	170
3.5.4.2	氧化锆薄膜	171
3.5.5	复合膜	172
3.5.5.1	TiC _x N _y 薄膜	173
3.5.5.2	纳米超硬复合膜	176

4

薄膜在液相中的化学及电化学制备

182

4.1	薄膜在液相中的化学转化制备	182
4.1.1	化学镀	182
4.1.1.1	化学镀镍	183
4.1.1.2	化学镀铜	187
4.1.2	化学氧化	188
4.1.2.1	钢铁的化学氧化	188
4.1.2.2	有色金属化学氧化	192
4.1.3	钝化	193
4.1.3.1	钝化膜的形成过程	193
4.1.3.2	钝化膜的组成和结构	193
4.1.3.3	钝化工艺	194
4.1.3.4	影响钝化膜质量的因素	195
4.1.4	磷化	195
4.1.4.1	钢铁磷化处理	196
4.1.4.2	有色金属的磷化	199
4.2	薄膜在液相中的电化学转化制备	199
4.2.1	电镀	200
4.2.1.1	基础知识	200
4.2.1.2	电镀金属	204
4.2.1.3	电镀合金	205
4.2.1.4	电刷镀	209
4.2.1.5	非金属材料电镀	212
4.2.2	阳极氧化	214

4.2.2.1	铝阳极氧化膜	215
4.2.2.2	铝阳极氧化机理	216
4.2.2.3	铝阳极氧化工艺	217
4.2.2.4	铝阳极氧化膜的着色和封闭	219
4.2.2.5	阳极氧化法制备氧化铝模板	223
4.2.2.6	其他有色金属阳极氧化	223
4.2.3	微弧氧化	225
4.2.3.1	铝及铝合金的微弧氧化	227
4.2.3.2	钛及钛合金的微弧氧化	230
4.2.3.3	微弧氧化技术的应用现状及前景	231

1 物理气相沉积

气相沉积技术是制备薄膜的常用技术之一，是将成膜物质气化输运到基体上沉积为固相薄膜。气相沉积的特点是成膜物质广泛，即固体、液体或气体都可作为成膜物质进行气相沉积反应。气相沉积一般可分为物理气相沉积（Physical Vapor Deposition, PVD）和化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition, CVD）。

1.1 物理气相沉积

一般来说，物理气相沉积是把固态或液态成膜材料通过某种物理方式（高温蒸发、溅射、等离子体、离子束、激光束、电弧等）产生气相原子、分子、离子（气态、等离子态），再经过输运在基体表面沉积或与其他活性气体反应形成反应产物在基体上沉积为固相薄膜的过程。

物理气相沉积的特点如下：①需用固态或熔化态的物质作为沉积过程的源物质；②源物质需经过物理过程转变为气相；③工作环境需要较低的气压；④在气相中和衬底表面一般不发生化学反应，但反应沉积例外。

物理气相沉积与化学气相沉积相比，其优点为：①镀膜材料来源广泛，容易获得，镀膜材料可以是纯金属、合金、化合物等，无论材料导电或不导电，低熔点或高熔点，液相或固相，块状或粉末，都可以使用；②镀膜材料的气化方式可以是高温蒸发或低温溅射；③沉积粒子能量可以调节，反应活性高，通过引入等离子体或离子束，可以提高沉积离子能量，有利于提高膜层质量；④沉积厚度低，沉积粒子具有高能量活性，不经过热力学的高温过程，便可进行低温反应和在低温基体上沉积薄膜，扩大了基体的适应范围；⑤可制备的薄膜类型多，如纯金属薄膜、合金薄膜和化合物薄膜；

⑥无污染，有利于环境保护。

物理气相沉积技术应用广泛，镀膜产品涉及如下许多应用领域，如装饰膜（Al、TiN、TiC膜等）、耐磨硬膜（TiN、TiC、TiCN、TiAlCN、ZrN、CrN膜系列或多层膜等）、减摩润滑膜（MoS₂、DLC等）、光学膜（MgF₂、ZnS、SiO₂、TiO₂等）、热反射膜（TiN、Cr、TiO₂等）、耐热膜（M-CoCrAlY）、微电子学应用的导电膜、绝缘膜和钝化膜（Al、Al-Si、Ti、Pt、Au、Mo-Si、TiW、SiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃等薄膜）、磁性薄膜（Fe-Ni、Fe-Si-Al、Ni-Fe-Mo等软磁膜， γ -Fe₂O₃、Co、Co-Cr、Mn-Bi等硬磁膜）、透明导电膜（ITO、ZAO等）、医学生物膜（DLC或Ti膜等）。

随着现代科学技术的发展和新材料的发展应用，物理气相沉积技术会进一步发展，其应用也将会更加广泛。

1.2 真空蒸发镀膜

真空蒸发（Vacuum Evaporation）镀膜简称蒸发镀，是在真空条件下用蒸发器加热待蒸发物质，使其气化并向基板输运，在基板上冷凝形成固态薄膜的过程。

真空蒸发镀膜是发展较早的镀膜技术，其应用较广泛。真空蒸发镀膜与其他气相沉积技术相比有许多特点：设备比较简单、容易操作；制备的薄膜纯度高、成膜速率快；薄膜生长机理简单，易控制和模拟。真空蒸发镀膜技术的不足：不容易获得结晶结构的薄膜；沉积的薄膜与基板的附着性较差；工艺重复性不够好。真空蒸发镀膜技术虽然简单而又有些不足，但它是一种基本的镀膜技术，仍有广泛的应用。

1.2.1 真空蒸发的基本过程

(1) 加热蒸发过程，包括固相或液相转变为气相的过程，每种物质在不同的温度有不同的饱和蒸气压。

(2) 气化原子或分子在蒸发源与基片之间的输运过程，此过程中气化原子或分子与残余气体分子发生碰撞，其碰撞次数与蒸发原

子或分子的平均自由程以及蒸发源到基板距离有关。

(3) 蒸发原子或分子在基片表面的沉积过程, 即蒸气的凝聚成核, 核生长形成连续膜, 为气相转变为固相的过程。

上述过程必须在空气稀薄的真空环境中 ($1 \sim 10^{-2}$ Pa) 进行, 否则蒸发粒子将与空气分子碰撞, 使膜污染甚至形成氧化物, 或者蒸发源氧化烧毁等。

1.2.2 蒸发热力学

液相或固相的镀膜材料的原子或分子必须获得足够的能量, 能克服原子或分子间相互吸引力时, 才能形成蒸发或升华。加热温度越高, 分子的平均动能越大, 蒸发或升华的粒子数量就越多。蒸发过程会不断地消耗镀材的内能, 要维持蒸发, 就要不断地补给镀材热能。显然蒸发过程中镀材气化的量与镀材受热有密切关系。即在蒸发过程中, 镀材的蒸发速率与镀材的蒸气压有关。

在平衡状态下, 粒子会不断地从冷凝液相或固相表面蒸发或升华, 同时也会有相同数量的粒子与冷凝液相或固相表面碰撞而返回到冷凝液相或固相中。在蒸发过程中的平衡蒸气压是指在一定温度下, 真空室中蒸发材料的蒸气与固相或液相粒子处于平衡状态下所呈现的压力。平衡蒸气压与物质的种类、温度有关, 即对于同一种物质, 其平衡蒸气压是随温度而变化的。平衡蒸气压 P_v 可以按 Clapeyron-Clausius 方程进行热力学计算。饱和蒸气压 P_v 与温度 T 之间的关系如下:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_s)} \quad (1-1)$$

式中, ΔH_v 为摩尔气化热或蒸发热, J/mol; V_g , V_s 分别为气相、液相或者固相的摩尔体积, m^3 ; T 为热力学温度, K。

因为 $V_g \gg V_s$, 所以 $V_g - V_s \approx V_g$ 。

$$V_g = RT/P_v \quad (1-2)$$

式中, R 为理想气体常数, 等于 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 则

$$\frac{dP_v}{P_v} = \frac{\Delta H_v dT}{RT^2} \quad (1-3)$$

由于在 $T = 10 \sim 10^3 \text{K}$ 的范围内, 蒸发热是温度的缓变函数, 可以近似认为 H_v 为常数, 对上式积分得

$$\ln P_v = -\frac{\Delta H_v}{RT} + \frac{\Delta S_e}{R} \quad (1-4)$$

式中, ΔS_e 为摩尔蒸发熵。在热平衡条件下,

$$\Delta G_e = \Delta H_v - T\Delta S_e \quad (1-5)$$

式中, ΔG_e 为摩尔自由能。式(1-4) 比较精确地表示了在蒸气压小于 10^2Pa 的压力范围, 蒸气压与温度的关系。

1.2.3 蒸发速率

在蒸发物质(固相或液相)与其气相共存体系中, 由气体分子运动论可知, 处于热平衡状态压强为 P 的气体, 单位时间内碰撞单位蒸发面积的分子数为

$$\phi = \frac{1}{4} n v_a = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (1-6)$$

式中, n 为分子密度; v_a 为平均速度, 其值为 $\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$; m 为分子质量; k 为波尔兹曼常数。若考虑并非所有蒸发分子全部发生凝结, 则

$$\phi_e = \alpha P_v / \sqrt{2\pi m k T} \quad (1-7)$$

式中, α 为凝结系数, $\alpha \leq 1$; P_v 为饱和蒸气压。

设蒸发材料表面液相、气相处于动态平衡, 则蒸发速率为

$$\phi_e = \frac{dN}{A dt} = \frac{\alpha_e (P_v - P_h)}{\sqrt{2\pi k m T}} \quad (1-8)$$

式中, dN 为蒸发原子(分子)数; α_e 为蒸发系数; A 为蒸发表面积; t 为时间, s; P_v 和 P_h 分别为饱和蒸气压与液体静压, Pa。

当 $\alpha = 1$ 和 $P_h = 0$ 时, 得最大蒸发速率

$$\begin{aligned}\phi_m &= \frac{dN}{A dt} = \frac{P_v}{\sqrt{2\pi mkT}} \\ &= 2.64 \times 10^{24} P_v \left(\frac{1}{\sqrt{TM}} \right) [\text{个}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})] \quad (1-9)\end{aligned}$$

式中, M 为蒸发物质摩尔质量。若将式(1-9)中乘以原子或分子质量, 则得到单位面积的质量蒸发速率。

$$\begin{aligned}G &= m\phi_m = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} P_v \\ &= 4.37 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{M}{T}} P_v [\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})] \quad (1-10)\end{aligned}$$

式(1-10)是描述蒸发速率的重要表达式, 它确定了蒸发速率、蒸气压和温度之间的关系。

蒸发速率与蒸发物质的相对分子质量、热力学温度和蒸发物质在温度 T 时的饱和蒸气压有关。在蒸发温度以上进行蒸发时, 蒸发源温度微小变化, 即可引起蒸发速率发生很大变化。

1.2.4 蒸发分子的平均自由程与碰撞概率

1.2.4.1 蒸发分子平均自由程

在真空室内除了蒸发物质的原子和分子外, 还有其他残余气体, 如 H_2O , O_2 , CO , CO_2 , N_2 等的分子, 这些残余气体对膜形成过程及膜的性质都会产生一定影响。由气体分子运动论可求出在热平衡条件下, 单位时间内通过单位面积的气体分子数 N_g 为

$$N_g = \frac{dN}{A dt} = \frac{P_v}{\sqrt{2\pi mkT}} = 3.51 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{TM}} [\text{个}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})] \quad (1-11)$$

式中, P 为气体压强, Torr^①; M 为气体摩尔质量; T 为气体温度, K; N_g 即气体对基板碰撞率。

表 1-1 为几种气体分子的 N_g 。由表 1-1 可以看出, 每秒可以有大约 10^{15} 个气体分子到达单位基板表面, 而一般薄膜沉积速率

① 1Torr=133.322Pa, 下同。