

• 真空工程技术丛书 •

真空镀膜技术

ZHENKONG DUMO JISHU

张以忱 等编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

真空工程技术丛书

真空镀膜技术

张以忱 等编著

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 提 要

全书共分 10 章,系统地阐述了真空镀膜技术的基本概念和基础理论、各种薄膜制备技术、设备及工艺、真空卷绕镀膜技术、ITO 导电玻璃真空镀膜工艺,尤其重点介绍了一些近年来新出现的镀膜方法与技术,如反应磁控溅射镀膜技术、中频磁控溅射镀膜和非平衡磁控溅射镀膜技术等;还详细介绍了薄膜沉积及膜厚的监控与测量以及表面与薄膜分析检测技术等方面的内容。

本书具有很强的实用性,适合于真空镀膜行业、薄膜与表面应用、材料工程、应用物理以及与真空镀膜技术有关的行业从事研究、设计、设备生产操作与维护的技术人员,也适用与真空镀膜技术相关的实验研究人员和学生,还可用作大专院校相关专业师生的教材及参考书。

图书在版编目(CIP)数据

真空镀膜技术/张以忱等编著. —北京:冶金工业出版社,2009. 9

(真空工程技术丛书)

ISBN 978-7-5024-5020-5

I. 真… II. 张… III. 真空技术—镀膜
IV. TN305. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 143418 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 张熙莹 宋 良 美术编辑 李 新 版式设计 张 青

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5020-5

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

2009 年 9 月第 1 版,2009 年 9 月第 1 次印刷

148mm×210mm;18 印张;568 千字;558 页;1-2000 册

59.00 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

真空镀膜技术既是应用广泛的工程技术,又是一门各学科交叉的边缘学科。我们在编著本书的过程中,总结了多年来的科研生产实践成果和教学经验,参阅了大量国内外的相关文献,综合参考并引用了国内外有关单位在薄膜制备方面的成熟资料与经验。书中系统地阐述了真空镀膜技术与工艺的基本概念和基础理论、各种薄膜制备技术、设备及工艺、真空卷绕镀膜技术、ITO 导电玻璃真空镀膜工艺,尤其重点介绍了一些近年来新出现的镀膜方法与技术,如反应磁控溅射技术、中频磁控溅射和非平衡磁控溅射技术、卷绕镀膜技术等;还详细介绍了薄膜沉积与膜层的监控与测量以及表面与薄膜分析检测技术等方面的内容。

在编著方法上,将镀膜技术理论与工程实际结合,着重阐述各种镀膜技术的工作原理和工艺特点,还结合实际介绍了生产实践中典型产品的镀膜工艺。我们编著本书的目的就在于希望能够深入浅出地、全面系统地向读者介绍真空镀膜技术及其进展。本书既注重真空镀膜技术的理论体系,又反映了真空镀膜技术工艺的最新发展,内容涉及真空技术、薄膜物理、机械设计与制造、电磁学、自动控制技术等多学科知识,可供真空薄膜领域中的镀膜设备设计、工艺研究、生产及管理等方面人员阅读,同时也可供各大专院校相关专业的师生使用。

参加本书编著工作的有张以忱(第1、2、3、4、7章、第9章部分),谭晓华(第5章),马胜歌(第9、10章),孙少妮(第6章),姜翠宁(第8章),全书由张以忱统稿。

在本书编著过程中,得到了东北大学真空与流体工程研究所各位老师及有关单位和专家们的大力支持,在此深致谢意。

由于作者的水平所限,书中不足之处,恳请广大读者批评指正。

编著者
2009年3月

目 录

1 薄膜与表面技术基础理论	1
1.1 概述	1
1.2 固体表面介绍	1
1.2.1 固体材料	1
1.2.2 固体表面与界面的基本概念	3
1.2.3 固体表面与界面的区别	4
1.3 表面晶体学	4
1.3.1 金属薄膜的晶体结构	4
1.3.2 理想的表面结构	6
1.3.3 表面与体内的差异	7
1.3.4 清洁表面结构	13
1.3.5 实际表面结构	13
1.4 表面特征(热)力学	18
1.4.1 表面力	18
1.4.2 表面张力与表面自由能	21
1.4.3 表面扩散	24
1.5 表面电子学	25
1.5.1 金属薄膜中的电迁移现象	25
1.5.2 增强薄膜抗电迁移能力的措施	26
1.6 界面与薄膜附着	27
1.6.1 界面层	27
1.6.2 附着及附着力	28
1.6.3 固体材料表面能对附着的影响	31
1.6.4 表面、界面和薄膜的应力	32

1.6.5	增强薄膜附着力的方法	39
1.7	金属表面的腐蚀	41
1.7.1	电化学腐蚀	41
1.7.2	金属的钝化	43
1.7.3	全面腐蚀	43
1.7.4	局部腐蚀	44
2	真空蒸发镀膜	51
2.1	概述	51
2.2	真空蒸发镀膜原理	51
2.2.1	真空蒸发镀膜的物理过程	51
2.2.2	蒸发过程中的真空条件	52
2.2.3	镀膜过程中的蒸发条件	54
2.2.4	残余气体对膜层的影响	62
2.2.5	蒸气粒子在基片上的沉积	63
2.3	蒸发源	65
2.3.1	电阻加热式蒸发源	65
2.3.2	电子枪加热蒸发源	70
2.3.3	感应加热式蒸发源	75
2.3.4	空心热阴极电子束蒸发源	77
2.3.5	激光加热蒸发源	78
2.3.6	电弧加热蒸发源	79
2.4	特殊蒸镀技术	79
2.4.1	闪蒸蒸镀法	79
2.4.2	多蒸发源蒸镀法	80
2.4.3	反应蒸镀法	80
2.4.4	三温度蒸镀法	81
3	真空溅射镀膜	82
3.1	溅射镀膜原理	82

3.1.1	溅射现象	82
3.1.2	溅射机理	83
3.2	溅射沉积成膜	84
3.2.1	溅射源	84
3.2.2	溅射原子的能量与角分布	87
3.2.3	溅射产额与溅射速率	89
3.2.4	合金和化合物的溅射	95
3.2.5	溅射沉积成膜	96
3.2.6	薄膜的成分与结构	97
3.2.7	各种粒子轰击效应	100
3.2.8	溅射沉积速率	101
3.2.9	薄膜厚度均匀性和纯度	104
3.3	溅射技术概述	106
3.4	直流二极溅射	108
3.5	直流三极或四极溅射	111
3.6	磁控溅射	114
3.6.1	磁控溅射工作原理	114
3.6.2	磁控溅射镀膜的特点	117
3.6.3	磁控溅射镀膜工艺特性	123
3.6.4	平面磁控溅射靶	128
3.6.5	圆柱形磁控溅射靶	140
3.6.6	传统平面磁控溅射靶存在的问题	145
3.7	射频(RF)溅射	147
3.7.1	射频溅射镀膜原理	147
3.7.2	射频辉光放电特性	150
3.7.3	射频溅射装置	152
3.8	非平衡磁控溅射	154
3.8.1	非平衡磁控溅射原理	155
3.8.2	非平衡磁控溅射与平衡磁控溅射比较	157
3.8.3	建立非平衡磁控系统的方法	159
3.8.4	非平衡磁控溅射系统结构形式	159
3.8.5	非平衡磁控溅射的应用	162

3.9 反应磁控溅射	167
3.9.1 反应磁控溅射的机理	168
3.9.2 反应磁控溅射的特性	169
3.9.3 反应磁控溅射工艺过程中的主要问题	170
3.9.4 解决反应磁控溅射工艺运行不稳定的措施	175
3.10 中频交流反应磁控溅射	181
3.10.1 中频交流反应磁控溅射原理	181
3.10.2 中频双靶反应磁控溅射的特点	185
3.10.3 中频磁控靶结构形式	186
3.10.4 中频磁控靶 PEM 控制	189
3.11 非对称脉冲溅射	190
3.12 合金膜的溅射沉积	191
3.13 铁磁性靶材的溅射沉积	192
3.13.1 磁控溅射铁磁性靶材存在的问题	193
3.13.2 磁控溅射铁磁性靶材的主要方法	194
3.14 离子束溅射	200
4 真空离子镀膜	203
4.1 离子镀的类型	203
4.2 真空离子镀原理及成膜条件	204
4.2.1 真空离子镀原理	204
4.2.2 真空离子镀的成膜条件	206
4.3 等离子体在离子镀膜过程中的作用	207
4.3.1 放电空间中的粒子行为	207
4.3.2 离子镀过程中的离子轰击效应	209
4.4 离子镀中基片负偏压的影响	212
4.5 等离子镀的离化率与离子能量	214
4.5.1 离化率	214
4.5.2 中性粒子和离子的能量	215
4.5.3 膜层表面的能量活化系数	215
4.6 离子镀膜工艺及其参数选择	217

4.6.1	镀膜室的气体压力	217
4.6.2	反应气体的分压	218
4.6.3	蒸发源功率	219
4.6.4	蒸发速率	219
4.6.5	蒸发源和基片间的距离	219
4.6.6	沉积速率	220
4.6.7	基体的负偏压	221
4.6.8	基体温度	221
4.7	离子镀的特点及应用	224
4.7.1	离子镀的特点	224
4.7.2	离子镀技术的应用	225
4.8	直流二极型离子镀装置	227
4.9	多阴极型离子镀装置	228
4.10	活性反应离子镀(ARE)装置	230
4.11	射频放电离子镀装置	233
4.11.1	射频放电离子镀装置原理及特点	233
4.11.2	射频放电离子镀中若干问题的探讨	235
4.12	空心阴极离子镀	237
4.12.1	空心阴极辉光放电	237
4.12.2	空心阴极弧光放电	240
4.12.3	空心阴极放电离子镀设备	241
4.13	真空阴极电弧离子镀	245
4.13.1	概述	245
4.13.2	真空阴极电弧离子镀原理	246
4.13.3	真空多弧离子镀设备的组成	255
4.13.4	真空阴极电弧的控制	265
4.13.5	大颗粒的抑制与消除	269
4.13.6	负偏压对膜沉积过程的影响	273
4.14	热阴极强流电弧离子镀	275
4.15	磁控溅射离子镀	277
4.15.1	磁控溅射离子镀的工作原理	277
4.15.2	磁控溅射偏置基片的伏安特性	278

4.15.3 提高偏流密度的方法	280
5 真空卷绕镀膜	283
5.1 概述	283
5.2 蒸发卷绕镀膜	284
5.2.1 蒸发卷绕镀膜特性	284
5.2.2 电阻加热蒸发卷绕镀膜	287
5.2.3 电子束加热蒸发卷绕镀膜	296
5.2.4 感应加热蒸发卷绕镀膜	299
5.2.5 蒸发卷绕镀的应用	301
5.3 磁控溅射卷绕镀膜	308
5.3.1 工作原理与特点	308
5.3.2 设备结构与配置	311
5.3.3 直流磁控卷绕镀膜	315
5.3.4 中频磁控卷绕镀膜	316
5.3.5 磁控溅射卷绕镀膜的应用	317
5.4 高速 EB-PVD 卷绕镀膜	322
5.5 组合式的卷绕镀膜设备	325
5.5.1 电阻蒸发与磁控溅射组合式卷绕镀膜设备	325
5.5.2 电弧蒸发与磁控溅射组合式卷绕镀膜设备	325
5.6 卷绕镀膜设备的主要部件	326
5.6.1 卷绕系统	326
5.6.2 速度控制和张力控制	334
5.6.3 蒸发系统	337
5.6.4 真空室开启机构	345
5.6.5 屏蔽组件	346
5.6.6 真空系统	348
6 化学气相沉积CVD 技术	351
6.1 概述	351

6.1.1	CVD 技术的基本原理	351
6.1.2	CVD 的组成及工艺	353
6.1.3	CVD 装置	355
6.1.4	CVD 技术的类型、应用及特点	359
6.2	等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术	363
6.2.1	PECVD 的原理及特征	363
6.2.2	PECVD 技术中等离子体的性质	367
6.2.3	PECVD 的特点	368
6.2.4	PECVD 的应用	371
6.3	直流等离子体化学气相沉积(DC-PCVD)技术	372
6.3.1	DC-PCVD 原理及反应装置	372
6.3.2	DC-PCVD 法沉积 TiN、TiC	375
6.4	射频等离子体化学气相沉积(RF-PCVD)技术	378
6.4.1	RF-PCVD 装置	378
6.4.2	RF-PCVD 的工业应用	386
6.5	微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)技术	392
6.5.1	MPCVD 装置	393
6.5.2	MPCVD 的应用与工艺示例	397
6.6	激光化学气相沉积(LCVD)技术	401
6.6.1	基本原理	402
6.6.2	LCVD 沉积设备	404
6.6.3	LCVD 的应用	407
6.7	金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)技术	408
6.7.1	MOCVD 沉积设备	409
6.7.2	MOCVD 工艺优化	412
6.7.3	MO 源	413
6.7.4	MOCVD 沉积的特点	415
6.7.5	MOCVD 的应用	416
7	离子注入与离子辅助沉积技术	418
7.1	离子注入的理论基础	418

7.1.1	离子与固体表面作用现象	418
7.1.2	注入离子与固体的相互作用	419
7.2	离子注入设备	427
7.3	强束流离子源	430
7.3.1	强束流离子源主要设计参数	430
7.3.2	强束流离子源的分类	431
7.3.3	双等离子体离子源	433
7.3.4	潘宁离子源	435
7.3.5	高频放电离子源	437
7.3.6	金属蒸气真空弧放电(MEVVA)离子源	438
7.4	离子注入表面改性机理	439
7.5	离子注入技术的特点	441
7.6	离子束辅助沉积技术	443
7.6.1	概述	443
7.6.2	离子束辅助沉积技术机理	444
7.6.3	离子束辅助沉积方式	445
7.6.4	离子束辅助沉积装置	448
8	ITO 导电玻璃镀膜工艺	461
8.1	ITO 透明导电薄膜的基本性能与应用	461
8.1.1	ITO 薄膜的基本性能	461
8.1.2	影响 ITO 薄膜导电性能的因素	462
8.2	各种用途 ITO 透明导电玻璃简介	463
8.2.1	液晶显示(TN/STN-LCD)用 ITO 导电玻璃	463
8.2.2	彩色滤光片(CF)	463
8.2.3	有机电致发光显示器(OLED)用 ITO 导电玻璃	465
8.2.4	触摸屏用 ITO 导电玻璃	466
8.3	ITO 透明导电玻璃镀膜设备	466
8.3.1	典型 ITO 透明导电玻璃生产线简介	466
8.3.2	ITO 靶材	468
8.4	ITO 透明导电膜的制备工艺	471

8.4.1	SiO ₂ 膜层的制备方法	471
8.4.2	ITO 膜的制备方法	473
8.4.3	LCD 用 ITO 透明导电玻璃制备工艺	473
8.5	LCD 用 ITO 透明导电玻璃膜层检验标准和方法	480
8.6	ITO 导电玻璃生产时对原辅材料及生产环境的要求	482
8.6.1	ITO 玻璃原材料	482
8.6.2	车间环境	482
8.6.3	主要原辅材料的管理	483
9	薄膜厚度的测量与监控	485
9.1	光学测量方法	485
9.1.1	光学干涉法	485
9.1.2	椭圆仪法	487
9.1.3	极值法	488
9.1.4	波长调制法(振动狭缝法)	490
9.1.5	原子吸收光谱法	491
9.2	机械测量方法	492
9.2.1	轮廓仪法	492
9.2.2	显微镜观察断口	493
9.2.3	称重法测量薄膜的厚度	494
9.3	电学测量方法	494
9.3.1	石英晶体振荡法	494
9.3.2	电离式监控计法	496
9.3.3	面电阻法	497
10	表面与薄膜分析检测技术	501
10.1	概述	501
10.2	表面与薄膜分析方法分类	503
10.2.1	表面形貌分析	503
10.2.2	表面成分分析	504

10.2.3	表面结构分析	505
10.2.4	表面电子态分析	506
10.2.5	表面原子态分析	506
10.3	表面与薄膜的力学性能表征	507
10.3.1	硬度和弹性模量测试	507
10.3.2	薄膜与基体的结合力测试	512
10.3.3	表面与薄膜的摩擦系数及耐磨性检测	515
10.4	表面与薄膜的组织形貌及晶体结构分析	518
10.4.1	光学显微分析	518
10.4.2	扫描电子显微分析	518
10.4.3	透射电子显微分析	523
10.4.4	扫描探针显微分析	525
10.4.5	X射线衍射分析	531
10.4.6	低能电子衍射与反射式高能电子衍射	535
10.4.7	激光喇曼光谱分析	537
10.5	表面与薄膜的成分表征方法	539
10.5.1	X射线能量色散谱和X射线波长色散谱	540
10.5.2	俄歇电子能谱	543
10.5.3	X射线光电子能谱	545
10.5.4	二次离子质谱	547
10.5.5	辉光放电光谱	549
10.5.6	卢瑟福背散射技术	551
参考文献		554

1 薄膜与表面技术基础理论

1.1 概述

对固体材料而言,薄膜与表面技术实施的主要目的是以经济、有效的方法改变材料表面及近表面区的形态、化学成分和组织结构,使材料表面获得新的复合性能,以新型的功能实现新的工程应用。通过表面与薄膜技术与工程的优化设计与实施,可以达到下列目的:

(1) 提高材料抵御环境的能力。

(2) 赋予材料表面具有新的机械功能、装饰功能和特殊功能(包括声、电、光、磁及其转换和各种特殊的物理、化学性能)。

(3) 弄清各类固体表面的失效机理和各种特殊的性能要求,实施特定的表面处理工艺来制备具有优异性能的构件、零部件和元器件等产品。

为达到上述目的,主要通过使用各种先进的涂镀技术,在材料的表面上加上各种涂镀层。如涂层技术中的电镀、化学镀、涂敷、热喷涂、热浸镀、各种物理气相沉积、化学气相沉积、分子束外延、离子束合成等技术。另外,也采用各种表面改性技术及机械、物理、化学等方法使材料表面的形貌、化学成分、相组成、微观结构、缺陷状态、应力状态得到改变,其技术主要有表面热处理、喷丸强化、等离子体扩渗处理、三束(激光束、电子束、离子束)改性处理等。

1.2 固体表面介绍

1.2.1 固体材料

固体是指能承受应力的刚体材料,在室温下其原子在相对的固定位置上振动。从物质结构形态上看,可分为晶体和非晶体两类。晶体中原子、离子或分子在三维空间呈周期性规则排列,即存在长程的几何有序。非晶体包括玻璃、非晶态金属、非晶态半导体和某些高分子聚合物等,其

内部原子、离子或分子在三维空间排列长程无序,但是由于化学键的作用,大约在 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 范围内原子分布仍有一定的配位关系,原子间距和成键键角等都有一定特征,然而没有晶体那样严格,即存在所谓的短程有序。

在固体中,原子、离子或分子之间存在一定的结合键,这种结合键与原子结构有关。最简单的固体是凝固态的惰性气体,这些元素因其外壳电子层已经完全填满而有非常稳定的排布。通常惰性气体原子之间的结合键非常微弱,只有处于很低温度时才会液化和凝固,这种结合键称为范德瓦尔斯键。除惰性气体外,在许多分子之间也可通过这种键结合为固体。例如甲烷(CH_4),在分子内部有很强的键合,但分子间依靠范德瓦尔斯键结合成固体。此时的结合键又称为分子键。还有一种特殊的分子间作用力——氢键,可把氢原子与其他原子结合起来而构成某些氢的化合物。分子键和氢键都属于物理键或次价键。

大多数元素的原子最外电子层都没有填满电子,在参加化学反应或结合时都有互相争夺电子成为惰性气体那样稳定结构的倾向。由于不同元素有不同的电子排布,故可能导致不同的键合方式。例如氯化钠固体是通过离子键结合的,硅是以共价键结合的,而铜是以金属键结合的。这三种键都较强,同属于化学键或主价键。

实际上许多固体并非由一种键把原子或分子结合起来,而是包含两种或更多的结合键,但是通常其中某种键是主要的,起主导作用。

固体材料是工程技术中最普遍应用的材料。按照材料的特性,可将它分为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料三类。金属材料包括各种纯金属及其合金。无机非金属材料包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料等。有机高分子材料包括塑料、合成橡胶、合成纤维等。此外,人们还发展了一系列将两种或两种以上的材料通过特殊方法结合起来而构成的复合材料。

固体材料按所起的作用可分为结构材料 and 功能材料两大类。结构材料是以力学性能为主的工程材料,主要用来制造机械装备中的零件以及工具、模具、工程建筑中的构件等。功能材料是利用物质的各种物理和化学特性及其对外界环境敏感的反应,实现各种信息处理和能量转换的材料(有时也包括具有特殊力学性能的材料),这类材料常用来制造各种装备中具有独特功能的核心部件。