

物理气相沉积(PVD)技术

第一节 概述

物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)技术表示在真空条件下,采用物理方法,将材料源——固体或液体表面气化成气态原子、分子或部分电离成离子,并通过低压气体(或等离子体)过程,在基体表面沉积具有某种特殊功能的薄膜的技术。

物理气相沉积技术早在 20 世纪初已有些应用,但在最近 30 年迅速发展,成为一门极具广阔应用前景的新技术。

物理气相沉积的主要方法有,真空蒸镀、溅射镀膜、电弧等离子体镀、离子镀膜,及分子束外延等。发展到目前,物理气相沉积技术不仅可沉积金属膜、合金膜、还可以沉积化合物、陶瓷、半导体、聚合物膜等。

真空蒸镀基本原理是在真空条件下,使金属、金属合金或化合物蒸发,然后沉积在基体表面上,蒸发的方法常用电阻加热,高频感应加热,电子束、激光束、离子束高能轰击镀料,使蒸发成气相,然后沉积在基体表面,历史上,真空蒸镀是 PVD 法中使用最早的技术。

溅射镀膜基本原理是充氩(Ar)气的真空条件下,使氩气进行辉光放电,这时氩(Ar)原子电离成氩离子(Ar⁺),氩离子在电场力的作用下,加速轰击以镀料制作的阴极靶材,靶材会被溅射出来而沉积到工件表面。如果采用直流辉光放电,称直流(DC)溅射,射频(RF)辉光放电引起的称射频溅射。磁控(M)辉光放电引起的称磁控溅射。

电弧等离子体镀膜基本原理是在真空条件下,用引弧针引弧,使真空金壁(阳极)和镀材(阴极)之间进行弧光放电,阴极表面快速移动着多个阴极弧斑,不断迅速蒸发甚至“异华”镀料,使之电离成以镀料为主要成分的电弧等离子体,并能迅速将镀料沉积于基体。因为有多弧斑,所以也称多弧蒸发离化过程。

离子镀基本原理是在真空条件下,采用某种等离子体电离技术,使镀料原子部分电离成离子,同时产生许多高能量的中性原子,在被镀基体上加负偏压。这样在深度负偏压的作用下,离子沉积于基体表面形成薄膜。

物理气相沉积技术基本原理可分三个工艺步骤:

(1) 镀料的气化:即使镀料蒸发,异华或被溅射,也就是通过镀料的气化源。

(2) 镀料原子、分子或离子的迁移:由气化源供出原子、分子或离子经过碰撞后,产生多种反应。

(3) 镀料原子、分子或离子在基体上沉积。

物理气相沉积技术工艺过程简单,对环境改善,无污染,耗材少,成膜均匀致密,与基体的结合力强。该技术广泛应用于航空航天、电子、光学、机械、建筑、轻工、冶金、材料等领域,可制备具有耐磨、耐腐饰、装饰、导电、绝缘、光导、压电、磁性、润滑、超导等特性的膜层。随着高科技及新兴工业发展,物理气相沉积技术出现了不少新的先进的亮点,如多弧离子镀与磁控溅射兼容技术,大型矩形长弧靶和溅射靶,非平衡磁控溅射靶,孪生靶技术,带状泡沫多弧沉积卷绕镀层技术,条状纤维织物卷绕镀层技术等,使用的镀层成套设备,向计算机全自动,大型化工业规模方向发展。

第二节 真空蒸镀

(一) 真空蒸镀原理

(1) 真空蒸镀是在真空条件下,将镀料加热并蒸发,使大量的原子、分子气化并离开液体镀料或离开固体镀料表面(升华)。

(2) 气态的原子、分子在真空中经过很少的碰撞迁移到基体。

(3) 镀料原子、分子沉积在基体表面形成薄膜。

(二) 蒸发源

将镀料加热到蒸发温度并使之气化，这种加热装置称为蒸发源。最常用的蒸发源是电阻蒸发源和电子束蒸发源，特殊用途的蒸发源有高频感应加热、电弧加热、辐射加热、激光加热蒸发源等。

(三) 真空蒸镀工艺实例

以塑料金属化为例。真空蒸镀工艺包括：镀前处理、镀膜及后处理。真空蒸镀的基本工艺过程如下：



(1) 镀前处理，包括清洗镀件和预处理。具体清洗方法有清洗剂清洗、化学溶剂清洗、超声波清洗和离子轰击清洗等。具体预处理有除静电，涂底漆等。

(2) 装炉，包括真空室清理及镀件挂具的清洗，蒸发源安装、调试、镀件挂卡。

(3) 抽真空，一般先粗抽至 6.6Pa 以上，更早打开扩散泵的前级维持真空泵，加热扩散泵，待预热足够后，打开高阀，用扩散泵抽至 $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 半底真空度。

(4) 烘烤，将镀件烘烤加热到所需温度。

(5) 离子轰击，真空度一般在 $10\text{Pa} \sim 10^{-1}\text{Pa}$ ，离子轰击电压 $200\text{V} \sim 1\text{kV}$ 负高压，离击时间为 $5\text{min} \sim 30\text{min}$

(6) 预熔，调整电流使镀料预熔，调整电流使镀料预熔，除气 $1\text{min} \sim 2\text{min}$ 。

(7) 蒸发沉积，根据要求调整蒸发电流，直到所需沉积时间结束。

(8) 冷却，镀件在真空室内冷却到一定温度。

(9) 出炉，取件后，关闭真空室，抽真空至 $1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ ，扩散泵冷却到允许温度，才可关闭维持泵和冷却水。

(10) 后处理，涂面漆。

第三节 溅射镀膜

溅射镀膜是指在真空条件下，利用获得功能的粒子轰击靶材料表面，使靶材表面原子获得足够的能量而逃逸的过程称为溅射。被溅射的靶材沉积到基材表面，就称作溅射镀膜。

溅射镀膜中的入射离子，一般采用辉光放电获得，在 $10^{-2}\text{Pa} \sim 10\text{Pa}$ 范围，所以溅射出来的粒子在飞向基体过程中，易和真空室中的气体分子发生碰撞，使运动方向随机，沉积的膜易于均匀。近年发展起来的规模性磁控溅射镀膜，沉积速率较高，工艺重复性好，便于自动化，已适当于进行大型建筑装饰镀膜，及工业材料的功能性镀膜，及 TGN-JR 型用多弧或磁控溅射在卷材的泡沫塑料及纤维织物表面镀镍 Ni 及银 Ag。

第四节 电弧蒸发和电弧等离子体镀膜

这里指的是 PVD 领域通常采用的冷阴极电弧蒸发，以固体镀料作为阴极，采用水冷、使冷阴极表面形成许多亮斑，即阴极弧斑。弧斑就是电弧在阴极附近的弧根。在极小空间的电流密度极高，弧斑尺寸极小，估计约为 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ ，电流密度高达 $10^5\text{A}/\text{cm}^2 \sim 10^7\text{A}/\text{cm}^2$ 。每个弧斑存在极短时间，爆发性地蒸发离化阴极改正点处的镀料，蒸发离化后的金属离子，在阴极表面也会产生新的弧斑，许多弧斑不断产生和消失，所以又称多弧蒸发。

长城公司最早设计的等离子体加速器型多弧蒸发离化源，是在阴极背后配置磁场，使蒸发后的离子获得霍尔(hall)加速效应，有利于离子增大能量轰击量体，采用这种电弧蒸发离化源镀膜，离化率较高，所以又称为电弧等离子体镀膜。

由于镀料的蒸发离化靠电弧，所以属于区别于第二节，第三节所述的蒸发手段。

第五节离子镀

离子镀技术最早在 1963 年由 D. M. Mattox 提出，1972 年，Bunshah & Juntz 推出活性反应蒸发离子镀 (AREIP)，沉积 TiN, TiC 等超硬膜，1972 年 Moley & Smith 发展完善了空心热阴极离子镀，1973 年又发展出射频离子镀 (RFIP)。20 世纪 80 年代，又发展出磁控溅射离子镀 (MSIP) 和多弧离子镀 (MAIP)。

(一) 离子镀

离子镀的基本特点是采用某种方法 (如电子束蒸发磁控溅射，或多弧蒸发离化等) 使中性粒子电离成离子和电子，在基体上必须施加负偏压，从而使离子对基体产生轰击，适当降低负偏压后，使离子进而沉积于基体成膜。

离子镀的优点如下：①膜层和基体结合力强。②膜层均匀，致密。③在负偏压作用下绕镀性好。④无污染。⑤多种基体材料均适合于离子镀。

(二) 反应性离子镀

如果采用电子束蒸发源蒸发，在坩埚上方加 20V~100V 的正偏压。在真空室中导入反应性气体。如 N₂、O₂、C₂H₂、CH₄ 等代替 Ar，或混入 Ar，电子束中的高能电子 (几千至几万电子伏特)，不仅使镀料熔化蒸发，而且能在熔化的镀料表面激励出二次电子，这些二次电子在上方正偏压作用下加速，与镀料蒸发中性粒子发生碰撞而电离成离子，在工件表面发生离化反应，从而获得氧化物 (如 TeO₂、SiO₂、Al₂O₃、ZnO、SnO₂、Cr₂O₃、ZrO₂、In₂O₃ 等)。其特点是沉积率高，工艺温度低。

(三) 多弧离子镀

多弧离子镀又称作电弧离子镀，由于在阴极上有多个弧斑持续呈现，故称作“多弧”。多弧离子镀的主要特点如下：

(1) 阴极电弧蒸发离化源可从固体阴极直接产生等离子体，而不产生熔池，所以可以任意方位布置，也可采用多个蒸发离化源。

(2) 镀料的离化率高，一般达 60%~90%，显著提高与基体的结合力改善膜层的性能。

(3) 沉积速率高，改善镀膜的效率。

(4) 设备结构简单，弧电源工作在低电压大电流工况，工作较为安全。

第六节物理气相沉积 (PVD) 技术的新进展和应用实例

(一) PVD 技术镀铬 Cr 替代传统电镀铬 Cr 的前景

PVD 技术多数与先进的等离子体技术有关，工艺方法简单，对环境无污染。

用 PVD 方法镀铬 Cr 层，以替代电镀法镀铬 Cr 层。目前工业领域虽然还不能全部替代电镀法镀铬 Cr，但 PVD 法可作为补充。

如荷兰 Hanzer 公司在用 PVD 法替代传统电镀硬铬 Cr 方面做了不少工作。国内 PVD 方法已有在电镀汽车轮毂的最后一道工序镀 Cr，及水暖器件、门锁等方面获得应用。

(二) 脉冲技术应用

由于电子脉冲技术的发展，脉冲技术应用于真空真镀中的激光蒸镀，这种技术称为脉冲激光沉积采用高能激光脉冲，照射到镀料，使之蒸发汽化，成为高能粒子。

采用波长为 248nm 和 193nm 的激光作蒸发源，此时传输温度分别为 63000K 和 111000K，呈现一种爆炸模式。

溅射技术引入频率为 20kHz~200kHz 的脉冲电源，可抑制“打火”。，提高反应性溅射的稳定性。多弧离子镀技术中，也有采用脉冲电源，采用脉冲沉积，其优点是一方面可用调节脉冲频率来控制沉积速率；另一方面，调节脉冲参数，可使基体在很低的温度下镀膜，防

止基体被损坏。

(三)多弧技术与磁控溅射技术兼容

磁控溅射技术发展至今,已有先进的非平衡磁控溅射(UBM)出现,镀覆的膜层致密,结合力牢固,而且基体低温化,但其沉积速率比较慢,而多弧技术中,电弧蒸发离化的离子密度高,轰击基体较强,但有少量液滴产生,而选择适当的工艺,使两种技术发挥各自优点。

(四)应用实例

(1)工艺应用范围扩展。PVD法的工具镀技术,早期应用于刀具较多,以镀TiN薄膜为主,以提高切削寿命,近年来,已大量应用于模具上沉积TiAlN, TiCN, CrN, WC/C等。德国Keybold公司近年来开发出采用磁控溅射沉积ZrN的新技术,可沉积于金属或非金属作装饰镀层。我国多年来推出能在大型建筑不锈钢板上镀制彩色板材、膜层种类繁多,如TiN、TiCN、ZrN、ZrCN、TiO₂等的大型真空彩色镀板机。

(2)低温基体上沉积。1998年Teel Coating Ltd推出在低温条件下采用磁控溅射沉积高品质的TiN、TiCN膜层的技术,基体温度可低于70℃。英国Loughborough大学在室温下磁控溅射时,基体温度降到150℃左右,成功地在人工牙齿模具表面镀覆TiN、CrN膜层,使模具使用寿命提高5倍~10倍。美国Vapor Tec公司近年来推低温电弧镀技术,颇有好评。

(3)汽车轮毂上电镀后,最后一道工序的PVD镀Cr。为了消减六价铬的污染,国际上有些国家和地区明文规定停止使用金属铅、镉、汞、六价铬、国内汽车的铝轮毂、卫生洁具、锁具、在镀完光亮镍之后,用PVD技术镀铬,取得良好经济效果和环保效果。

其工艺流程如下:

镀完光亮镍之后 $\xrightarrow[\text{脱水}]{\text{干燥}}$ 入真空炉 \rightarrow 抽真空,同时加热至200℃,3Pa \rightarrow Ar离子清洗轰击偏压600V~800V, 3min~5min \rightarrow Ar: N₂ = 1:1,真空度 4×10^{-2} Pa~ 8×10^{-2} Pa左右,弧电流100A,偏压400V左右保持1min \rightarrow 3min~10min,冷却后出炉。

(4)薄带钢卷绕真空蒸发镀Cr。近来,北京长城钛金公司采用高功率热蒸发技术和热阴极电弧技术相结合的方法,获得高密度无液滴的金属等离子体,并应用于TGN—JRG00型钢带卷绕镀膜设备该机可真空蒸镀铬Cr于成卷薄钢带表面,具有极大工业应用价值。

(5)多层纳米膜。荷兰Hauzer公司推出TiN/NbN多层纳米量级的镀层,明显提高膜层硬度。美国Northwestern大学研究表明TiN/NbN多层纳米膜、维氏硬度可达HV5200。