

离子镀技术

张世兴

离子镀是物理气相沉积 (physical vapor deposition) 法的一种,是美国物理学家 Mattox 于六十年代初,将真空蒸发和真空溅射结合起来而研制成功的一种新的镀膜技术^[1]。由于它的独特优点受到人们广泛的重视,许多科学工作者对这一技术进行了深入研究。

七十年代初, Bunshah^[2] 在离子镀装置中加上探测极,研制成功一种活性反应法 (ARE法); Morey^[3] 等人研制成功空心阴极等离子体放电法 (HCD法)。此外,还有高频离子镀^[4]、三极离子镀等^[5],它们都是由初期的二极型离子镀派生而来的。

国内七十年代末开始研究这一技术,目前正在蓬勃发展之中,继装饰镀层后,现在已能在实验室范围镀制高速钢工具和其他机械零件。离子镀专用设备几年来发展很快,目前正向着工业生产规模迈进,并为离子镀技术向深度和广度方面的发展奠定了基础,可以肯定地说,离子镀技术的发展速度一定会越来越快。

一、离子镀技术的优点

1. 附着性好

工件经化学清洗后,镀前又经氩气辉光放电溅射清洗,因此工件表面始终是清洁的。另外,在离子镀进行的全过程中,工件继续受氩离子轰击,膜层与基体间不会受到污染,所以离子镀的膜层较真空蒸镀膜层的结合力有很大提高。纲泽等人在软钢上镀锡,离子镀的结合强度大体为 $100\text{kg}/\text{cm}^2$,而真空蒸镀的结合强度只有 $2\text{--}6\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

2. 基体和膜层材料的可选性广

适用于离子镀的基体材料不局限于金属,

陶瓷、玻璃和塑料等均可作基体。膜层材料成分除单一的金属膜外,还可以得到氧化物膜,氮化物膜和碳化物膜等。从理论上讲,凡可用电子束蒸发的材料以及和它们能生成化合物的物质都能制成镀层。

3. 镀层应用范围广

表1 离子镀的应用范围^[6]

应用	镀层	镀层与工件	用途
耐腐蚀	Al Co, Cr, Al, Y等	Al/高强度钢等; Co,Cr,Al,Y/叶片	飞机、船舶; 飞机、船舶
耐热	W, Ti, Ta	Ti/钢、不锈钢	汽车、飞机发动机
装饰	Al, Cu TiN	Al/塑料; TiN/黄铜、钢	着色镀层; 手表等
表面硬化	Cr, CrN TiN TiC	Cr/型钢; CrN/轴承钢; TiN,TiC/高速钢、 硬质合金	• 金属模具; 机器零件; 工具和模具
电子工业	Au, Al, Cu, Ni Ag, Cu Au, Ag, Cu	Ni/薄膜; Ag/铝; Au/陶瓷	导电膜; 接点材料; 集成电路
润滑	Au, Ag	Ag/轴承	固体润滑
光学	SiO ₂ 等 Cr	氧化物/玻璃	镜片、太阳能
原子能	Al Mo, Nb Au	Al/铀 Mo, Nb/Zr-Al 合金; Au/铜壳	原子反应堆; 核聚变实验装置; 加速器等

二、离子镀工艺

如前所述,离子镀膜方法有好几种,现以其中的 ARE 法为例,通过 TiN 镀层的生成,介绍一下工艺中影响镀层的几个主要参数。

1. 三极电压-电流曲线

三极也称探极,是 ARE 法形成等离子体的重要手段。人们发现^[7]: 当没有探极电压时,也就是没有激活作用,尽管在气相中有 C_2H_2 ,而所得到的沉积物只含有 Ti。有激活作用时,沉积物才是 TiC。对于 TiN, 激活能促进反应完成。

三极电流的大小,表示反应物的离化程度,是 ARE 法的重要工艺参数。根据电子学理论,电子能量较低时,它的离化截面较大^[8],所以三极电压通常选用 20—100V。

我们选用的三极电压为 40—80V, 三极电流达 12A 以上, 实践表明, 所形成的等离子体是稳定的。图 1 是实测的曲线。与国外报道的结果相同^[9]。

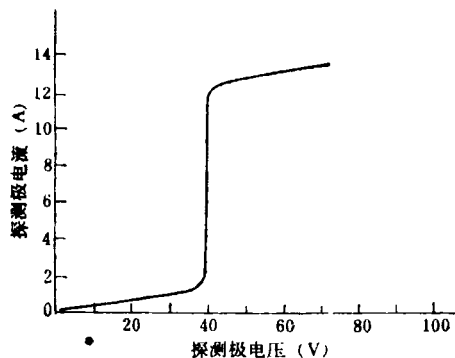


图 1 三极电压-电流特性曲线
(真空度 $p_N = 6 \times 10^{-4}$ Torr; 电子枪功率 $W = 2.5$ kW)

试验表明真空度高于 1×10^{-4} Torr, 电子枪功率小于 1kW 时难于形成等离子体。

2. 沉积温度

镀膜过程中工件的温度是影响膜层相成分的重要参数。Movchan 和 Demchyshin^[10] 根据温度的变化所引起的膜层金相组织的变化, 制成一个模型(见图 2), 使我们能够较为形象地看到镀层的金相组织、表面状态与工件温度之间的变化关系。

从图 2 可以看到, 在温度 T_1 和温度 T_2 处存在着镀层不同组织的分界面。 T_1 和 T_2 值视膜层材料而定, 与材料的熔点 (T_m) 关系密切。当膜层是金属时, $T_1 \approx 0.3T_m$, $T_2 \approx 0.45T_m$ 。膜层为氧化物时, $T_1 \approx 0.25T_m$, $T_2 \approx 0.45T_m$ 。TiN 的熔点 $T_m = 3223$ K, 所以 $T_1 \approx 800$ K,

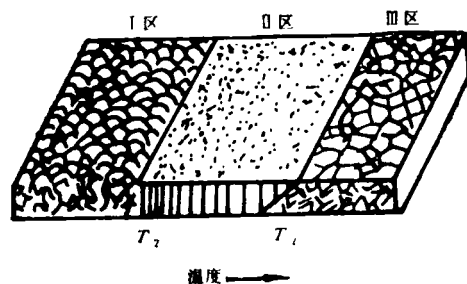


图 2 膜层金相组织与工件温度的关系
(区域 I 为原弧形结晶; 区域 II 为柱形结晶; 区域 III 为多面体)

即 530°C 时才能得到致密的 TiN 膜层。沉积温度的选定除了要考虑膜层的性能及其与基体的结合性能外, 还要照顾基体的材质, 如高速钢基体镀 TiN 时, 工件温度不能高于 550°C 。从耐磨角度来说, 基体温度越高, 镀层越致密, 结合力越牢, 耐磨性越好。如果是装饰镀 TiN, 温度就可以低些, 重点是要颜色美丽。

3. 金属的蒸发速率与反应气体分压

镀层的相成分是影响膜层性能诸因素中最重要的因素。已经知道钛与氮反应可以生成组分为 $TiN_{0.37}$ — $TiN_{1.2}$ 的各种化合物。所以必须了解影响钛蒸发速率的因素及反应气体分压对相成分的影响。影响金属钛蒸发速率的主要因素是电子枪的功率, 确切地说, 是电子枪的功率密度。枪功率大, 钛的蒸发速率高。实践表明, 枪功率恒定时, 钛的蒸发速率在不断变化, 与钛的存在状态有直接关系。氮气分压(实际工作中多指真空室总压)对工件硬度的影响研究得

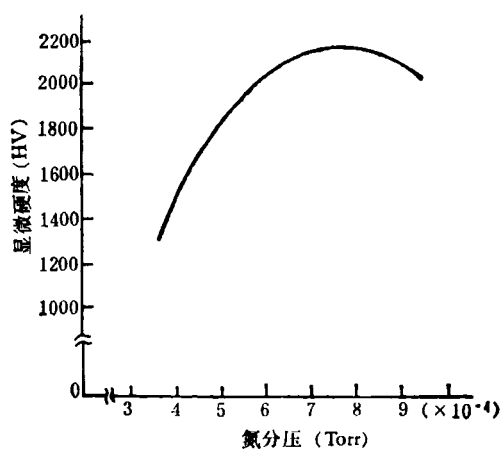


图 3 氮气分压对镀层硬度的影响

较多, 试验也较容易。控制好电子枪功率, 改变氮分压, 便可找出氮分压对镀层硬度的影响。结果见图 3。

改变钛与氮之比, 可以得到从淡黄、金黄到红黄色不等的各种颜色的 TiN 膜层以满足不同的需要。镀层硬度高是耐磨擦的重要标志, 但硬镀层并不一定耐磨, 所以对氮气分压的选择不要单一追求曲线的峰值, 而要综合考虑。

4. 离子流密度

A. Matthews 和 D. G. Teer 在文献 [11] 中指出, 0.3% 离化率是生成内聚性 TiN 的下限, 低于这个临界状态只能生成掺杂氮的未反应的钛或者是粉状的 TiN, 欲生成 Ti₂N, 离化率要求更高。工件电流密度(即离子流密度)是离化率的函数。测出电流值后, 可以通过计算求出离化率。实践表明, 增加电流密度可以改善镀层的组织和性能。表 2 归纳了离子流密度对晶体生长的影响^[11]。

表 2

离子流密度 (mA/cm ²)	真空度 (m · Torr)	晶型	硬度 (kg/mm ²)	化合物
0.4	2	111	>1800	TiN
2.2	2	200	更硬	TiN
1.2	7	111		TiN
>2.0	7	更致密	更硬	TiN
2.5			>2500	TiN (含 Ti ₂ N)
1.8	15	200	>1800	TiN
0.6	1			Ti ₂ N
1.9	13			Ti ₂ N
2.6	2	002	>2500	Ti ₂ N
>1.8	13	002	1800	Ti ₂ N
1.5	7	111	>1800	TiN

增加电流密度, 还可以使离化率增高, 使镀层与基体的附着力增强。影响离子流密度的因素有真空度、工件电压、极间距离、三极电压和电子枪功率等。

5. 基体偏压

基体(工件)偏压在镀前预轰击(通常充氩气至 2—4 × 10⁻²Torr)中, 可以清除工件表面

吸附的气体 and 污染物, 保证后续工作中膜层与基体紧密结合, 在镀膜过程中金属离子在负高压的作用下加速, 以一定的能量轰击工件表面, 可以产生注入作用, 注入深度与偏压成正比。高能粒子对基体的轰击产生溅射作用, 将基体材料原子溅射下来, 其中一部分基体材料原子又和膜层材料的成分一起沉积到工件表面上。边沉积、边溅射贯穿整个成膜过程中, 只是沉积速度大于溅射速度罢了。

基体偏压对电流密度的影响见表 3、表 4 和表 5。

表 3*

基体偏压 (V)	500	1000	2000	3000
基体电流 (mA)	0	10	20	60

*条件: 未成膜时, 氮分压 $p_{N_2} = 1 \times 10^{-2}$ Torr.

表 4*

基体偏压 (V)	500	1000	2000	3000
基体电流 (mA)	0	10	20	50

*条件: 未成膜时, 氮分压 $p_N = 1 \times 10^{-2}$ Torr.

表 5*

基体偏压 (V)	500	1000	2000	3000	4000
基体电流 (mA)	320	360	500	600	720

*条件: 在 TiN 镀膜过程中, 电子束功率为 2.5kW, 真空度为 7×10^{-4} Torr.

6. 影响镀层附着力因素

附着力是镀层质量的重要标志之一。影响镀层附着力的因素有: 工件的清洁度、工作电流密度、基体与镀层材料的物理性质、空间屏蔽情况等。

(1) 工件清洁度

镀膜前工件的处理情况对镀层与基体的结合力影响较大, 它包括化学清洗(用溶剂除油)和物理清洗(主要指辉光放电溅射清洗)。前者往往被忽视, 而国外却花费很大气力进行化学清洗的研究, 这是有一定道理的。

(2) 工件的电流密度

离子流大, 表示与基体碰撞的离子数目多,

离化率越高,镀层与基体的附着力越好。所以不断改进工艺条件。努力提高离化率一直是离子镀技术的关键之一。

(3) 镀层与基体材料的物理性质

镀层与基体材料的不同会带来一系列问题。例如,由于热膨胀系数不同,使得镀层与基体之间存在着很大的内应力,设法减少这些因素的影响是提高镀层结合强度的措施之一。采用象电镀一样的“打底”等办法已经取得明显的效益。

(4) 空间屏蔽

离子镀技术虽然有绕射性能好的优点,但工件还是要采取自转和公转等办法来解决互相之间的屏蔽现象,否则质量是难以保证的。

三、镀层的性能

镀层测试结果表明,镀层具有以下良好的性能:

1. 膜层厚度的均匀性

镀层厚度的均匀性取决于工件的几何形状和在真空室中的位置。经电子显微镜观察,镀层厚度是均匀的。

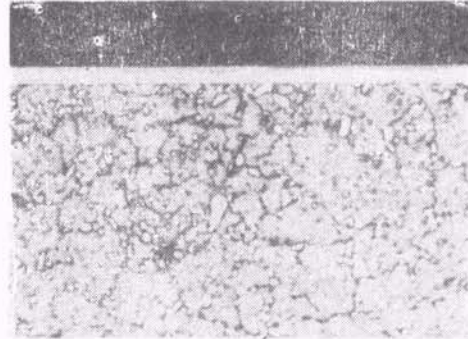


图4 镀层厚度的均匀性

2. 镀层的硬度

镀层的硬度经 ZWIK 型显微硬度计测试,负荷 50g,显微硬度 HV 为 1500—2000kg/mm²。膜层硬度与基体材料硬度有关。基体硬度大时,膜层硬度值相对高些。

3. 镀层的相成分

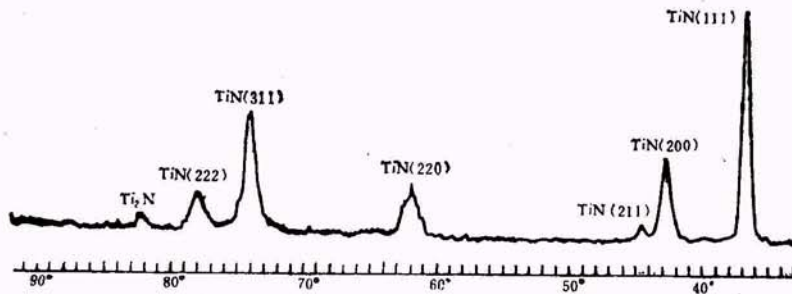


图5 TiN 镀层X光衍射谱图

图5是TiN镀层的相成分。

4. 镀层与基体的结合力

镀层经弯曲、折断、急冷、急热试验表明,膜层与基体结合良好。实际生产中也证明了这点。图6为试样的断口照片。由图可见,试样折断后镀膜没有剥离现象。

离子镀技术是一项综合性技术,它涉及物理、化学、等离子体科学技术、表面科学、真空科学技术、电器技术等,对于材料科学的发展有十分重要的意义。科技工作者必须加强应用基础研究和工艺探索,不断提高镀层质量,应用前景

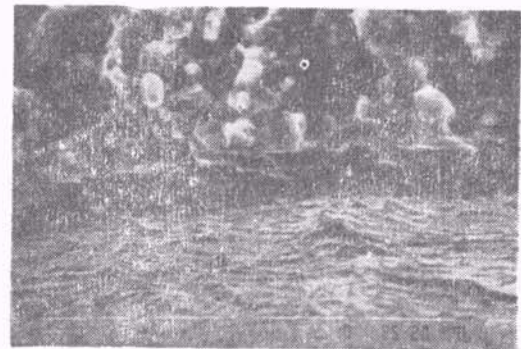


图6 TiN 镀层断口照片

(下转第416页)