

表面处理中的物理气相沉积法

袁恒祺 译

目前,在材料的表面处理领域中,为了提高材料的耐蚀、耐摩擦、硬度高的特性,一种利用真空条件的物理气相沉积(PVD)方法引人注目。

常用的在材料的表面形成薄膜的方法有电镀、涂敷、化学气相沉积(CVD)等。然而,经过电镀、化学气相沉积法处理以后,有废液、废气造成的公害问题。干式的物理气相沉积法是无公害的工艺方法,因而越来越为人们所重视。此法可以分为真空蒸发、离子镀膜、溅射镀膜三种。这些方法早在10多年前就已用于光学、电子学、装璜工业等领域中。

迄今为止,物理气相沉积法经过不断的改进,可以进行活性反应蒸发镀膜、反应性溅射镀膜、高速溅射镀膜等类镀膜法,适用于镀几微米~100微米的厚膜表面处理,还有可能改善镀于母材的薄膜的附着强度。

物理气相沉积新技术有效地利用了等离子体及离子,其作用在于从外电场加速离子,以便利用其功能;或通过离子化,以化学活性的化方式加速反应。利用这种离子的物理气相沉积法在工业中的应用有:以超大规模集成电路为主的电子学、能源利用中的太阳能电池、各种薄膜敏感元件、表面处理等。

本文着重于物理气相沉积法在金属机械领域中的应用,以具体事例介绍其表面处理原理、特性、存在问题,并展望这个方法的发展前景。

物理气相沉积法的分类

物理气相沉积法的应用领域如表1所示。从表1可知,其应用已涉及到许多方面,按照不同的要求,这个方法可以分为真空蒸发镀膜、离子镀膜、溅射镀膜。

这三种镀膜方法的示意图如图1所示。图1a的真空蒸发镀膜法是在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 帕的压强下,利用加热器或电子束蒸镀薄膜材料。在超高真空的条件下,形成半导体结晶薄膜的分子束外延法的原理与真空蒸发镀膜法是相同的;图1b的离子镀膜法是在真空度达到 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 帕后,注入压强为 $1 \sim 10^{-1}$ 帕氩气和反应性气体,然后外加1~3千伏的高压,使其产生辉光放电。受热蒸发的粒子在放电过程中离化,入射到基片上而沉积。在此同时,氩离子在基片进行溅射清洗;图1c的溅射镀膜法是在真空度达到 $\sim 10^{-2}$ 帕时,注入压强为 $1 \sim 10^{-1}$ 托的氩气和反应性气体,然后在基片与靶之间外加1~5千伏的高压,使其产生辉光放电。与离子镀膜法的区别在于:它将靶作为阴极,由氩离子轰击靶而溅射出的靶粒子沉积在基片上。以往,真空蒸发镀膜法曾广泛用于光学仪器、电子工业等领域,在金属和机械工业中的应用还存在着如下问题:1.蒸发粒子以相应于加热温度的动能入射到基片上,一般只有0.01~1电子伏。因此,薄膜的附着力小;

2. 高真空蒸发的粒子直接到达基片, 薄膜的附着能力差; 3. 蒸发化合物和合金时, 由于蒸气压不同, 难以获得与蒸发源成份比相同的薄膜。

为解决上述问题, 采用了离子镀膜法和溅射镀膜法, 还对活性反应蒸发镀膜法作了许多技术革新, 为实现利用物理气相沉积法进行厚膜表面处理开辟了道路。

下面着重介绍最近正在采用的新的薄膜制备方法。

表 1 物理气相沉积法的应用领域

工业部门	适用机种	目的	镀膜材料
精密机械、照相机、分析仪器	各种透镜、光学镜、滤光器	增透膜、反射镜 滤光膜	MgFe、CeFe、SiO ₂ Al、Ag、Cr
电子电器	电气元件(电阻、电容)半导件、集成电路、磁带、元件	导电, 电阻膜 电极, 绝缘膜 磁性记忆	Al、Zn、NiCr、 Al、Au、SiO ₂ 、 GdF、FeO、Ni—Co
能源	太阳能集热器太阳电池	选择性透过: 吸收膜发电元件	In ₂ O ₃ +SnO ₂ 、ZrC、Cr ₂ O ₃ 非晶态硅、GaAs
机械	工具 轴承 汽轮机叶片	坚硬, 耐摩擦膜 润滑 耐蚀, 耐热膜	TiN、TiC、WC Au MCrAlY
装璜	容器、薄膜、玩具	装饰	Al、Au

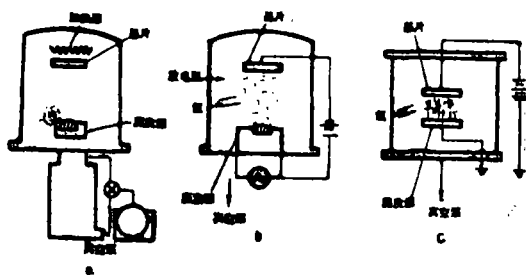


图 1 物理气相沉积法的简图 a. 真空蒸发镀膜法; b. 离子镀膜法; c. 溅射镀膜法

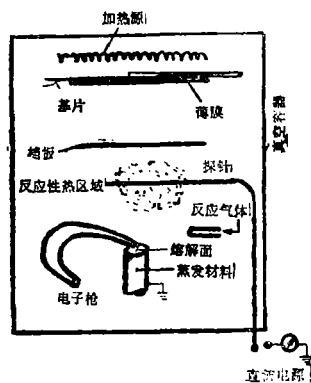


图2活性反应蒸发镀膜的实验装置

1. 离子镀膜法

离子镀膜法是1963年由马托斯研制成功的〔1*2〕,与传统的湿式电镀法相比较,因获得优质薄膜而引人注目。对其特性进行了进一步的研究和应用。马托斯指出的离子镀膜法形成的薄膜的附着性有如下三个优点: 1. 离子引起的表面溅射清洗可以维持到蒸发镀膜开始; 2. 入射的是使基片表面形成高温的高能粒子,即使基片不加热,基片的表面扩散和反应速率都很高; 3. 由于高密度的缺陷以及薄膜和基片物质的物理混合,改变了基本和表面的结构,促使蒸着的薄膜的结晶核的形成和生长。

氩气的存在使粒子的平均自由程缩短为 ~ 0.5 厘米,因为途中反复碰撞,所以即便外加3千伏的电压,入射到基片的离子的动能实际只有几十~几百电子伏。

2. 活性反应蒸发镀膜法

这个方法是由班桑等人研制成功的〔4*5〕,是一种不改变原来的组成比,在基片上形成氮化物碳化物薄膜的方法。

班桑等人采用图2所示的装置,在位于电子束蒸发源上方的探针上,加以80~2501伏的正电位,压强达到 10^{-2} 帕时,注入反应性气体,产生放电,使之促进化学反应。利用这个方法,在基片温度为520~1450°C时,可以以2~3微米/分的蒸镀速率沉积TiC薄膜。薄膜的硬度与基片温度的关系尚在研究中。用这个方法还能够制备TiN、TiC、ZrC、HfC、VC、NbC、TaC等薄膜。

3. 高频离子镀膜

与直流离子镀膜法相比较,村山等人研制成功的高频离子镀膜法是一种可以稳定放电、在高真空中能够控制的方法。

他们在蒸发源和基片间装一个铅制高频线圈。由于加上13.56兆赫的高频,与直流放电相比较,即便在 1.3×10^{-2} 帕和更低的压强下也能放电。还由于采用电子束蒸发源,即便不注入气体也能实现蒸发粒子的离化。

另外,在这个方法中,由于利用等离子体中的化学反应,在注入反应性气体后,可以适用于化合物薄膜。高频离子镀膜法在低压下能维持放电,可以获得致密而坚硬的薄膜。

4. 溅射镀膜法

高频溅射镀膜方法能够形成更稳定的等离子体并实现低压下的溅射。在直流溅射镀膜中,不能用绝缘物或导电性低的材料作为靶,在高频溅射镀膜中是可以的。

5. 反应性溅射镀膜法

直流溅射镀膜法是以普通金属材料为对象。欲要获得氧化物、氮化物、碳化物镀膜,在注入氩气的同时,注入一些反应性气体,就可以用金属母材靶进行反应性溅射镀膜。对于各种溅射镀膜法都可以进行反应性溅射镀膜。

6. 高速溅射镀膜法

与离子镀膜方法相比较,直流溅射镀膜法,高频溅射镀膜法、电子束真空蒸发镀膜法的蒸发速率都低一个数量级以上。所以,在金属机械领域作为厚膜制备的方法不太适

用。为此,研制了一种采用磁控管式的溅射枪的高速溅射镀膜法。这个方法采用了与靶电场相垂直的正交磁场来得到靶附近的电子,促进离化并增加等离子体的密度,即使在低于0.4帕的压强下也能维持放电。与普通的溅射镀膜方法相比较,蒸镀速率可以高几倍,甚至几十倍。资料⁽⁹⁾采用如图3(略)所示的溅射蒸发源。靶与基片相距50毫米,真空度为0.4~0.7帕。对铜的蒸发速率为2.5微米/分,对铝为1.1微米/分。与电子束蒸发镀膜的蒸镀速率大致相同。

物理气相沉积法的应用

随着以离子镀膜法和溅射镀膜法为基础的新型薄膜制备的方法的不断出现,沉积优质厚膜的愿望已经可以实现。所以,近年来在机械、金属等领域已广泛应用物理气相沉积法并接近实用化。

1. 在刀具中的应用

为了改进工具钢的切削性能,正在将TiC、TiN等耐磨性能优良的化合物镀在工具钢的表面上,有的已经具有实用性。

以往,一直是用化学汽相沉积法在1000℃以上的温度对工具钢进行表面处理的。但是,高速工具钢在经过高温热处理以后,会出现母材软化和形状尺寸变化的现象。因而现已采用离子镀膜法处理。

资料^(10*11)用活性反应蒸发法在低于550℃时对高速工具钢进行了镀TiC薄膜的处理。根据介绍,工具钢的寿命延长到3~8倍,切削应力减少一半。

另外,资料^(12*13)是在超合金刀片(SNU432—ST20E)上镀以TiC薄膜。母材温度为700℃,在刀具的前倾面镀的膜厚为4~8微米,后角的膜厚为2~4微米。前倾面的硬度为2500~3000公斤/毫米²,后角为2000~2400公斤/毫米²(母材硬度约为1700公斤/毫米²)。与未镀TiC薄膜的刀具相比较,在车床上切削试验以后,月牙洼深度只有 $1/20 \sim 1/30$,侧面磨损只有 $1/4 \sim 1/6$ 。

2. 涡轮叶片的保护膜处理

物理气相沉积法进行厚膜处理的应用实例是涡轮叶片的耐氧化、耐高温腐蚀的保护膜处理。

近年来,热机已向高效率、超高温的方向发展。因而也要求所用材料在高温氧化和腐蚀环境下提高耐用性。为此,首先采取的措施是改善材料本身的耐用性,另外还在母材表面上形成超合金M(Fe、Ni、Co)CrAlY系保护膜。

M(Fe、Ni、Co)CrAlY系合金的蒸镀常用电子束法镀上几十~几百微米的厚膜。但是,往往由于各个合金成份的蒸汽压不同而引起合金薄膜组分的变化。而且薄膜结构经常会出现电子束蒸镀固有的缺陷⁽¹⁴⁾。这些缺陷(尖角、卷层、裂纹)产生的原因目前正在研究中^(15*16)。

为了使薄膜组分的变化减到最低限度,以获得性能更好的耐氧化合金薄膜,等离子喷射方法已经进入实用化阶段。另外,还在研究应用溅射镀膜法。为了获得与电子束法相同的蒸镀速率,最好采用高速溅射镀膜法形成保护膜。

资料⁽¹⁷⁾用三级高速溅射镀膜法蒸镀CoCrAlY合金薄膜于涡轮机叶片上,还蒸镀了铂保护膜。在真空度达到 6.7×10^{-8} 帕时,用离子刻蚀基片表面。靶的外加电压为2500伏、电流为1安,蒸镀CoCrAlY合金膜时用的是氮气。7小时获得125微米厚的薄膜。

用同样的方法,在CoCrAlY合金膜上进行45分钟的溅射铂膜的处理,形成7.5微米的复合保护膜。1080°C、4小时的热处理结果由喷咀测试台检验其保护膜性能。结果表明,表面损耗量只为未经处理的材料的表面损耗量的几十分之一。

涡轮叶片表面处理的溅镀装置如图4所示(略)。

高温氧化形成的材料变质是由于材料氧化,在表面生成氧化物以及冷热循环造成氧化物的剥落而产生的。对镍基超合金刻痕硬化的铝包复材料和溅射形成的MCrAlY合金膜材料在空气中反复加热和冷却。膜层的比较试验结果如图6所示(略)。结果表明:MCrAlY合金膜有较好的抗氧化性能。

溅射镀膜法与电子束法相比较,虽然薄膜形成的速率较慢,但是薄膜的位错等缺陷较小。现在还正在研制抗氧化性能更好的合金的表面处理方法。

译自日文“应用机械工学”235(1982)92 胡永年 校

(参考文献17篇略)

真空热处理在能源和电子工业中的应用

同 春 编译

近年来,由于人们对能源和电子工业的关注,许多新技术随之而生。不少传统的工艺和技术也有了新的改进和应用。真空热处理工艺就是其中的一项。本文将重点介绍西德的雷暴—海拉斯公司在这方面的作品。

能源和电子工业引起人们关注的原因是:1.全世界对电能的需要量逐年增加,其年增长率已接近10%;2.天然气、石油、煤这类传统的能源资源毕竟是有限的,这就要求人们在研制二次能源的同时,积极注重核能的研究和利用。大型核电站的建立对于发达国家而言已是十分必要了,其发电量必须大于兆瓦级;3.科研、工业、民用部件还希望进一步减小电子元件的体积和重量,还希望改进集成电路、硅可控元件、变压器、整流器等元器件的性能,以适应发展的需要;4.科学家正在考虑在一个国家甚至一个洲的范围内建立统一的电网,这就要求超导输电的研究工作尽快赶上,以适应超远距离输电的需要。

1. 在能源工业中的应用

真空技术在能源工业中的应用并不是直接的,尽管如此,间接的应用对能源工业的发展也起着重要的作用。近十多年来,人们对电渣重熔工艺的应用十分关心。因为可以用来制造性能更优的大型发电机的转轴和涡轮机轴。大型发电站的这类转轴的重量一般