

正反欧姆区间伏安特性对镀层均匀性及膜/基结合强度的影响

冯 林¹, 蒋百灵^{1,2}, 杨 超¹, 郝 娟¹, 张彤晖¹

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

(2. 南京工业大学, 江苏 南京 211816)

摘 要: 将靶材与真空腔之间的伏安特性引入正-反欧姆过渡区间, 采用脉冲控制模式研究不同靶电流密度对镀层均匀性和膜/基结合强度的影响规律。实验发现, 当靶面放电区电流密度 (I_d) 由 0.083 A/cm² 增加至 0.175 A/cm² 时, 靶电压随靶电流密度的增大呈线性增大关系, 与之对应的镀层厚度差由 7.984 μm 增大至 14.011 μm; 但当 I_d 由 0.175 A/cm² 增大至 0.25 A/cm² 时, 靶电压随靶电流密度的增大呈线性减小关系, 与之对应的镀层厚度差则由 14.011 μm 减小至 10.077 μm; 而薄膜厚度减小率由 97.38% ($I_d=0.083$ A/cm²) 降低为 89.491% ($I_d=0.25$ A/cm²); 另外, 在反欧姆区, 膜/基结合强度随 I_d 的增大而快速增大。以上结果表明: 反欧姆环境下有利于改善镀层的均匀性和提高膜/基结合强度。

关键词: 磁控溅射离子镀; 伏安特性; 反欧姆区; 离化率

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2458-04

磁控溅射离子镀技术由于具有可制备表面平整的高质量薄膜和组分精确可控的混合物薄膜等优点, 被广泛用于半导体和光学薄膜的沉积中^[1-3]。但离子镀过程中靶材原子的逸出仅依靠 Ar⁺ 对靶材的级联弹性碰撞, 溅射出的原子能量仅为入射离子能量的 1% (约 2~3 eV)^[4], 低能的脱靶中性原子在经过等离子区时因受真空腔内电子密度低的限制仅有少量被电离(离化率不足 10%)^[4-7], 导致镀料粒子绕镀性差且较难到达距靶材较远的基片处沉积成膜, 结果使薄膜厚度随靶/基距增大而快速减小^[8], 在不配置基体旋转机构的前提下难以在形状复杂及尺寸较大的基体表面沉积出膜/基结合良好的均匀薄膜。因此, 提高脱靶粒子的离化率以期改善镀层均匀性和提高膜/基结合强度便成为磁控溅射离子镀技术几十年不懈的追求。

为避免直流输出模式下造成靶材局部过热或熔融, 实验拟采用脉冲输出模式, 将靶材与真空腔壁之间的伏安特性由磁控溅射离子镀的正欧姆区引入到反欧姆区间, 试图利用由 Ar⁺ 轰击靶材诱发的靶面发射电子分布的不均匀性而产生的微区热效应 ($Q=I^2Rt$), 实现脱靶粒子由纯粹的级联碰撞溅出过渡为级联碰撞溅出加场致热发射效应的混合脱靶机制, 以达到提高镀料粒子离化率、改善镀层均匀性和提高膜/基结合强度的目的。

1 实 验

实验利用自制的 MSIP-019 型磁控溅射离子镀设备进行薄膜沉积, 真空腔尺寸为 $\Phi(450 \text{ mm}) \times H(400 \text{ mm})$, 平面矩形磁控阴极为纯度 99.9% 的 Ti 靶, 尺寸为 300 mm×100 mm×7 mm。通过对阴极磁场的控制和调整将靶材放电面积缩小至 60 cm², 放电面积通过溅射后靶材表面刻蚀面积计算, 靶电流密度设定为靶电流与放电面积之比。基体选取 P 型 (100) 硅片和 304# 不锈钢, 将硅片连续摆放至靶/基距 100~300 mm 处, 不锈钢放置在靶/基距 150 mm 处, 基片放置角度与靶材表面垂直。

采用脉冲控制模式将靶材与真空腔之间的伏安特性由正欧姆区间引入到正-反欧姆过渡区间, 并在正欧姆区、过渡区和反欧姆区选取 5 组不同的电流密度参数沉积 Ti 膜, 沉积过程持续 80 min, 前 20 min 对靶材和基体表面进行刻蚀和清洗, 靶电流为 0.5 A, 基体偏压 -450 V。后 60 min 进行 Ti 薄膜沉积, 基体偏压 -65 V。沉积前真空腔的背底真空度为 3.5×10^{-3} Pa, 薄膜沉积时 Ar 气流量为 90 cm³/min, 真空室压力 0.8 Pa。具体实验电源参数如表 1 所示。

使用 LEXT OLS4000 型激光共聚焦显微镜对基片

收稿日期: 2015-09-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51271144)

作者简介: 冯 林, 男, 1989 年生, 硕士生, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312812, E-mail: fenglin_2327@126.com

表 1 脉冲模式下 Ti 膜沉积的工艺参数

Sample ID	Deposition condition							
	I_t/A	$I_d/A\ cm^{-2}$	U_t/V	P_t/W	$P_d/W\ cm^{-2}$	U_s/V	f/kHz	$\zeta/\mu s$
P-1	5	0.083	320	1600	26.67	-65	40	0.5
P-2	8	0.133	350	2800	46.67	-65	40	0.5
P-3	10.5	0.175	370	3885	64.75	-65	40	0.5
P-4	13	0.217	350	4550	75.83	-65	40	0.5
P-5	15	0.25	320	4800	80.00	-65	40	0.5

Note: I_t -target current; I_d -target current density; U_t -target voltage; P_t -target power; P_d -target power density; U_s -bias voltage; f -frequency; ζ -reverse pulse width

沉积层厚度随靶/基距的变化规律进行测试，设备测量精度为 0.001 μm ；薄膜截面形貌利用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察，设备的分辨率为 1 nm，最大可放大 650 000 倍；采用 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪对薄膜临界载荷进行检测，金刚石压头加载压力为 40 N，加载速度为 60 N/min，测试长度为 4 mm；并采用 GX71 倒置金相显微镜对划痕形貌进行观察与分析。

2 结果与分析

2.1 脉冲电场条件下真空腔内伏安关系的演变规律

图 1 是在脉冲频率为 40 kHz 电场环境下对高纯 Ti 靶进行气体放电时的伏安特性曲线。由此可知，随着靶电流密度的不断增大，电压先增大后减小，而电压拐点出现在电流密度为 0.175 $A\ cm^{-2}$ 附近。说明采用提高靶电流密度的方式可将靶材和真空腔壁之间伏安特性由正欧姆区间引入到反欧姆区间，实现由依靠 Ar 原子碰撞电离的辉光放电转变为具有碰撞电离和加热电子发射两种机制共同作用的微弧放电。造成这种现象的原因是当气体放电伏安特性处于反欧姆区时，受 Ar^+ 轰击和电流热效应两种机制共同作用使阴极表面整体放电区域温升迅速并开始热电子发射，而真空腔内电子数量的增大导致阴阳两极间电阻值的降低，使

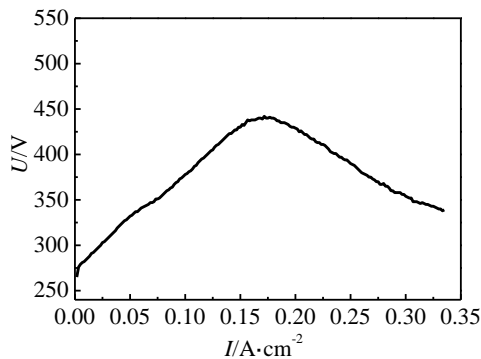


图 1 气体放电的伏安特性曲线

Fig.1 Volt-ampere characteristic curve of gas discharge

电压随电流密度的增加而降低。

2.2 脉冲电场正反欧姆区对镀料粒子空间分布规律的影响

以气体放电伏安特性的测量结果为依据，分别在正欧姆区、过渡区和反欧姆区选取 5 组不同靶电流密度参数进行 Ti 膜沉积。并对相同靶基距处的薄膜厚度进行 3 次测试。为了保证实验结果的准确性，最终薄膜厚度选取 3 次测量的平均值。结果如图 2 所示。由于薄膜沉积时的不均匀性，薄膜厚度测试结果的误差为 $\pm 50\ nm$ 。并计算薄膜厚度差(靶/基距 100 和 300 mm 处厚度差)和膜厚减小率(薄膜厚度差与靶/基距 100 mm 处薄膜厚度之比，%) 结果见图 3。

由图 2 可知，正欧姆区和反欧姆区沉积的薄膜厚度均随着靶基距的增大而减少。图 2a 中，正欧姆区薄膜厚度随着靶电流密度的上升而线性增大，但厚度差由电流密度为 0.083 $A\ cm^{-2}$ 时的 7.984 μm 增大至电流密度为 0.175 $A\ cm^{-2}$ 的 14.011 μm 。而图 2b 中，在电流密度大于 0.175 $A\ cm^{-2}$ 的反欧姆区，靶/基距小于 225 mm 时薄膜厚度随着电流密度的增大而呈线性减小，但在靶/基距大于 225 mm 时薄膜具有较大厚度值，厚度差由电流密度为 0.175 $A\ cm^{-2}$ 时的 14.011 μm 减小至电流密度为 0.25 $A\ cm^{-2}$ 时的 10.077 μm 。然而从图 3 薄膜厚度减小率可以看出，薄膜厚度减小率由电流密度为 0.083

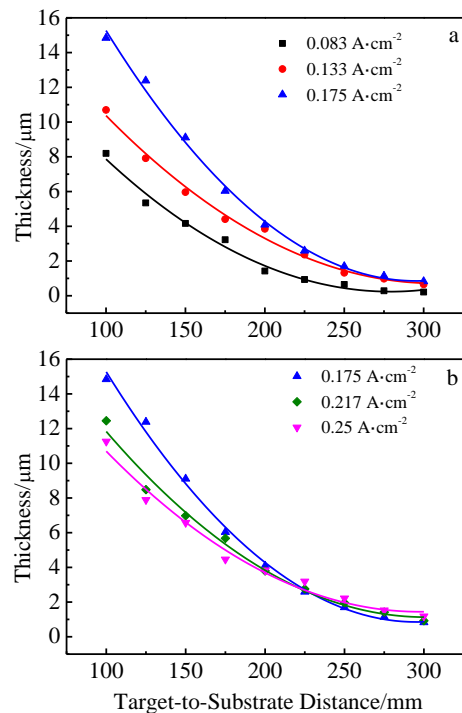


图 2 正反欧姆区不同靶电流密度下靶/基距-薄膜厚度的关系

Fig.2 Film thickness-target/substrate distance curves under different target current densities in positive (a) and anti-ohm (b) sections

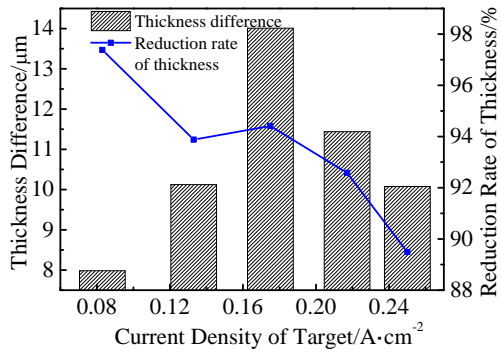


图 3 不同靶电流密度下的厚度差及厚度减小率

Fig.3 Film thickness difference and thickness reduction ratio under different target current densities

A cm⁻² 时的 97.38%减小至电流密度为 0.25 A cm⁻² 的 89.49% (见图 3)。说明在电流密度大于 0.175 A cm⁻² 的反欧姆区能够通过提高离化率使镀料粒子运动到靶/基距较大处, 达到改善真空腔内薄膜厚度均匀性的目的。

2.3 正反欧姆区对薄膜截面形貌的影响

图 4 为不同靶电流密度下沉积 Ti 膜的截面形貌。从薄膜截面形貌可观察到: 随着靶电流密度的增大, 薄膜柱状晶生长方式愈加明显。而在正欧姆区图 4a 和 4b 中可以看出, 薄膜柱状晶结构中存在大量的微孔, 使薄膜致密度较低, 但在 I_d 大于 0.175 A cm⁻² 的反欧姆区, 薄膜内部的微孔洞数量明显减少, 薄膜具有较高的致密度, 说明反欧姆区环境下有利于制备结构致密的薄膜。

2.4 正反欧姆区对膜/基结合强度的影响

实验通过临界载荷来评定薄膜的膜/基结合强度, 测

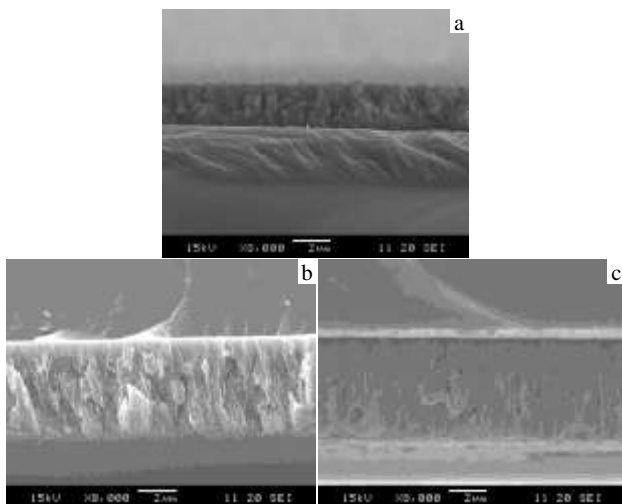


图 4 不同靶电流密度下 Ti 膜 SEM 截面形貌

Fig.4 SEM cross-section morphologies of the Ti coatings under different target current densities: (a) $I_d = 0.083 \text{ A cm}^{-2}$, (b) $I_d = 0.175 \text{ A cm}^{-2}$, and (c) $I_d = 0.25 \text{ A cm}^{-2}$

试样品为靶基距 150 mm 处不锈钢基体上沉积的 Ti 膜。图 5 为测试结果, 图 6 为划痕形貌和断裂区域的照片。

由图 5 可知, 薄膜的临界载荷随着靶电流密度的增大而不断提高。在电流密度小于 0.175 A cm⁻² 的正欧姆区, 薄膜的临界载荷都处于较小状态 (小于 12.8 N) 且增幅较小。

从图 6 的划痕金相照片可以看出, 薄膜在较小载荷下便开始出现断裂和成片脱落。而在电流密度大于 0.175 A cm⁻² 的反欧姆区, 薄膜的临界载荷快速由 3.4 N 增大到电流密度为 0.25 A cm⁻² 时的 25.2 N (图 5), 划痕的金相照片也未发现明显的断裂和脱落, 说明反欧姆区有利于改善薄膜的膜/基结合性。其原因是: 离子镀技术中薄膜的临界载荷一般随着薄膜厚度的增加而提高^[9]。图 2 中可观察到在靶/基距 150 mm 处, 薄膜厚度随着靶电流密度的增加出现先增大后减小, 但

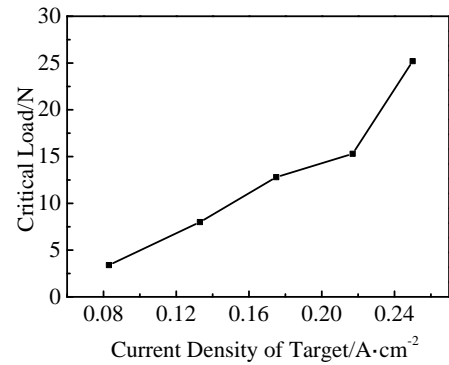


图 5 不同靶电流密度的薄膜临界载荷

Fig.5 Film critical load under different target current densities

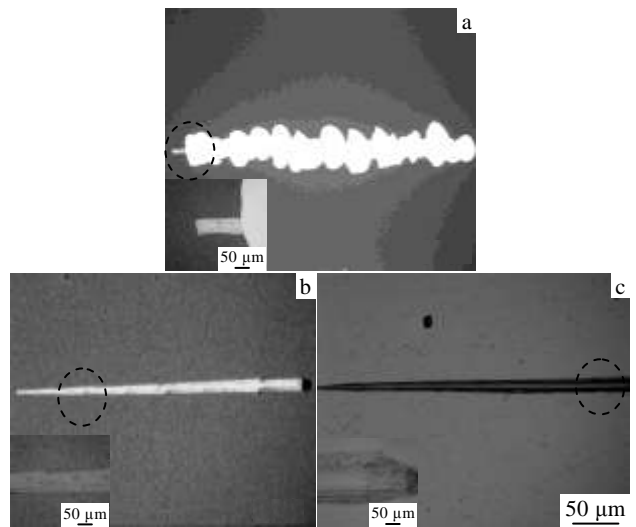


图 6 不同靶电流密度下薄膜划痕的金相照片

Fig.6 Metallographic pictures of scratches under different target current densities: (a) $I_d = 0.083 \text{ A cm}^{-2}$, (b) $I_d = 0.175 \text{ A cm}^{-2}$, and (c) $I_d = 0.25 \text{ A cm}^{-2}$

薄膜临界载荷的测试结果并未出现与厚度一致的变化,所以说明本实验中薄膜厚度对临界载荷的影响效果并不明显。而当电流密度较小时,镀料粒子以低能中性原子为主,在沉积过程中受阴影效应^[10]的影响易形成结构疏松、致密度低的薄膜,因此薄膜具有较小的临界载荷。在电流密度大于 0.175 A cm^{-2} 时的反欧姆区,镀料粒子离化率的提升使其能够克服阴影效应形成结构致密的薄膜,且沉积过程中靶材正离子对薄膜表面的轰击作用也起到了提高薄膜临界载荷的作用。结果表明:在反欧姆区可制备出结构致密,膜/基结合强度高的优质薄膜。

3 结 论

1) 将气体放电引入伏安特性的反欧姆区间(电流密度大于 0.175 A cm^{-2}),由于阴极受碰撞和热效应2种机制共同作用促使阴极发射大量热电子,造成镀料粒子离化率的大幅度提升。

2) 由于镀料粒子离化率的提升,使其能够运动到靶/基距较大处沉积成膜,薄膜厚度沿靶/基距的减小率也由 I_d 为 0.083 A cm^{-2} 时的 97.38% 下降至 I_d 为 0.25 A cm^{-2} 时的 89.49%,而薄膜的临界载荷相应地由 3.4 N 快速增大到 25.2 N 。

3) 反欧姆环境下镀料粒子离化率的提高能够改善薄膜厚度的均匀性和提高膜/基结合强度。

参考文献 References

- [1] Weis H, Muggenburg T, Grosse P *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1999, 351: 184
- [2] Siemroth P, Schulke T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 106: 133
- [3] Se J H, Kang T S, Noh D Y. *Journal of Applied Physics*[J], 1997, 81: 6716
- [4] Christou C, Barber Z H, Vac J. *Science Technology*[J], 2000, A18: 2897
- [5] Ricard A, Nouvellon C, Konstantinidis S *et al.* *Science Technology*[J], 2002, A20: 1488
- [6] Konstantinidis S, Ricard A, Ganciu M *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2004, 95: 2900
- [7] Lin J, Mishra B, Moore J J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201: 6960
- [8] Ehiasarian A P, Hovsepian P E, Hultman L *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2004, 457(2): 270
- [9] Heinke W, Leyland A, Matthews A *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1995, 270: 431
- [10] Tang Weizhong(唐伟忠). *The Preparation Principle, Technology and Application of Film Materials, Second Edition*(薄膜材料制备原理、技术及应用,第2版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 184

Effects of Volt-Ampere Characteristics in Positive-Ohm and Anti-Ohm Sections on Coating Uniformity and Film-Substrate Adhesion Strength

Feng Lin¹, Jiang Bailing^{1,2}, Yang Chao¹, Hao Juan¹, Zhang Tonghui¹

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Nanjing Technology University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The voltage characteristics between the target and the vacuum chamber were introduced into the positive-ohm and anti-ohm transition section. The influence of the target current density controlled by an impulse model on the uniformity of the coating and the adhesion strength between the film and the substrate was investigated. Results show that the target voltage increases linearly with the increasing of the target current density (I_d) from 0.083 A/cm^2 to 0.175 A/cm^2 and correspondingly the coating thickness differences increases from $7.984 \mu\text{m}$ to $14.011 \mu\text{m}$. However, the target voltage decreases linearly with the further increasing of the target current density from 0.175 A/cm^2 to 0.25 A/cm^2 , and the coating thickness difference decreases from $14.011 \mu\text{m}$ to $10.077 \mu\text{m}$. The decreasing rate of the film thickness changes from 97.38% ($I_d=0.083 \text{ A/cm}^2$) to 89.491% ($I_d=0.25 \text{ A/cm}^2$). In addition, the adhesion strength between the film and the substrate increases rapidly with the increasing of the target current density in the anti-ohm section. The results indicate that the uniformity of the coating and the film/substrate adhesion can be improved under the anti-ohm environment.

Key words: magnetron sputtering ion plating; voltage characteristics; anti-ohm section; ionization rate

Corresponding author: Jiang Bailing, Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312812, E-mail: jiangbail@vip.163.com