

磁控溅射中溅射电流对 Ti 薄膜膜基结合性能的影响

李丽¹, 吴卫², 张尧成³

(1. 齐齐哈尔职业学院 机电系, 齐齐哈尔 151006 ;

2. 西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039;

3. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

[摘 要] 研究在磁控溅射工艺中工作压强和溅射时间恒定的情况下, 溅射电流的变化对钛膜与基底 Gd 结合能力的影响。通过拉伸法测量薄膜与基体间的附着强度, 利用扫描电镜观察 Ti 膜表面形貌。结果表明: 溅射电流达到 3 A 时, Ti 膜表面平整, 与基体的结合力最强。由此说明, 溅射电流的变化对钛膜与基底 Gd 结合能力的影响较大。

[关键词] Ti 膜; 磁控溅射; 溅射电流; 附着强度

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0092-03

Effect of Sputtering Current on Adhesion Strength of Ti Film Deposited by Magnetron Sputtering

LI Li¹, WU Wei², ZHANG Yao-cheng³

(1. Mechatronics Department, Qiqihar Vocational School, Qiqihaer 151006, China;

2. School of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

3. School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

[Abstract] The effect of sputtering current on adhesion strength of Ti film and Gd basis when the working pressure and time is constant was discussed. The adhesion strength between the film and the basis was tested by tension test, and the surface was investigated by SEM. The results show that when the sputtering current reaches 3 A, the surface of the Ti film is smooth, and the adhesion strength with the matrix is the strongest. It can be concluded that the variation of the sputtering current has prominent effect on the adhesion strength between the Ti film and the Gd.

[Key words] Ti film; magnetron sputtering; sputtering current; adhesion strength

钆(Gd)作为磁制冷工质,在热交换介质中腐蚀严重,目前有利利用在载冷剂水中添加缓蚀剂的方法对磁制冷工质缓蚀^[1-2]。但通过磁控溅射在 Gd 表面镀膜来实施保护的方法,国内外鲜有报道。磁控溅射技术的优势之一就是此方法得到的薄膜与基体的结合强度高^[3-7]。薄膜的附着强度是指薄膜与基体的结合强度,该性能是薄膜实用性的前提^[8-9]。磁控溅射的各个工艺参数对薄膜的附着强度和质量都有很多影响。

采用磁控溅射方法在 Gd 表面溅射形成 Ti 膜, Ti 膜作为二维材料,有许多不同于其他薄膜材料的性质。对于 Ti 薄膜的制备、其性能都还有待于进一步深入地研究。笔者研究了工艺参数中的溅射电流对 Ti 膜的附着性能及表面形貌的影响。

1 实验

基体为纯度 99.93%(质量分数,后同)的 Gd,其尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm,用金相砂纸打磨至 1600 号,再将其用酒精和超声波反复洗涤,用吹风机将其吹干,密封保存。

用自制直流磁控溅射机溅射,靶材为 Ti,尺寸为 100 mm×5 mm,工作气体为高纯氩气。背底真空 5.5×10^{-3} Pa、靶基距 110 mm、溅射电流 1~3.5 A,沉积时间 4 min,工作压强 1.7 Pa,基底不加热。其溅射原理:溅射前真空室充入高纯氩气,随后启动直流电压,氩气在高压下离解为带电的离子,在电场和磁场作用下,带电离子高速冲击靶,将靶表面原子击出。在电

场和环形磁场的作用下,形成柱状等离子束,最后击出的靶原子沉积在基体上形成 Ti 膜。

按 GB 5210—85《涂层附着力测定法 拉开法》,在 CMT6104 电子万能实验机上测薄膜与基体间的结合力,测定薄膜的附着强度,粘结薄膜面积为 1 cm^2 ,用改性丙烯酸酯(302 粘胶)粘结。采用 JsM-6701F 冷场发射型扫描电子显微镜(SEM)观测薄膜的表面,SEM 分辨率: $1\text{ nm}(15\text{ kV})/2.2\text{ nm}(1\text{ kV})$,实际采用发射电压为 5 kV 。Ti 膜三维生长形貌用 SPM400-SPI3800 型扫描探针显微镜观测,扫描参数:探针模式为 DFM20;扫描速度为 0.5 Hz 。

2 结果与分析

2.1 溅射电流对薄膜与基体结合力的影响

图 1 为工作压强和溅射时间恒定时,溅射电流变化所得的 Ti 膜与金属 Gd 基体结合强度图。横坐标表示电流,纵坐标表示 Ti 膜对基体的附着强度。由图 1 可知,当电流小于 3 A 时,Ti 膜对基体的附着强度随电流的增大而增大。当电流从 1 A 增大到 1.5 A 时,附着强度增幅并不明显,电流增大到 2 A 时,附着强度骤然增大。这是由于电流为 1 A 和 1.5 A 时溅射所得的 Ti 膜为非晶态结构,而当电流增大到 2 A 时 Ti 膜由非晶态向晶态转变。图 2、图 3 分别为溅射电流 1.5 A 、 2 A 时 Ti 膜三维形貌图,由 AFM 测得。由图 2、图 3 对比可以看出,随着电流的增大,粒子从无序的山丘状堆积转为有序的柱状排列。当 Ti 膜为晶态时,其与基体 Gd 同为密排六方晶系,薄膜与基体晶格常数和晶体类型越接近的附着强度越高。因此,当电流增大到 2 A 时薄膜与基体附着强度骤然增大。当电流达到 3 A 时,附着强度达到最大值。图 4 为溅射电流 3 A 时 Ti 膜三维形貌图。从图 4 中可以看出,此时晶粒结构呈现出单一的六边形,这些六边形堆积平整、致密,没有缝隙,与基体贴合更为紧密,有助于 Ti 膜在 Gd 基体表面的扩散附着。当电流继续增大至 3.5 A 时,

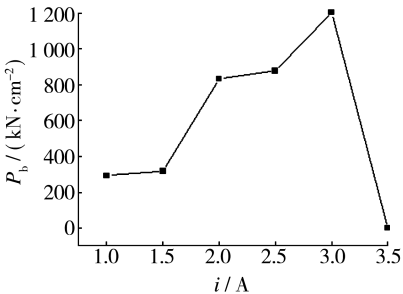


图 1 溅射电流与膜基附着强度的关系

Fig. 1 The relationship between sputtering current and adhesion strength

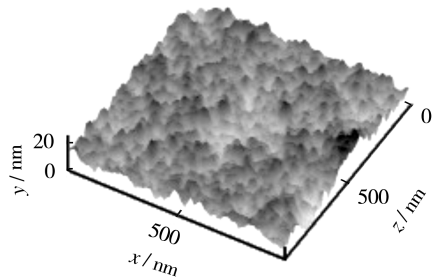


图 2 溅射电流 1.5 A 时 Ti 膜三维形貌图
Fig. 2 The 3D topography of Ti film sputtering at 1.5 A

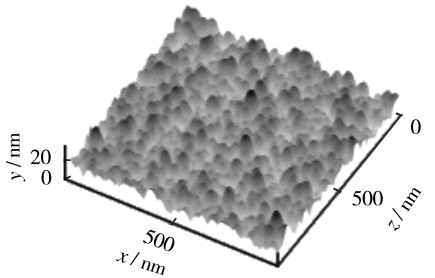


图 3 溅射电流 2 A 时 Ti 膜三维形貌图
Fig. 3 The 3D topography of Ti film sputtering at 2 A

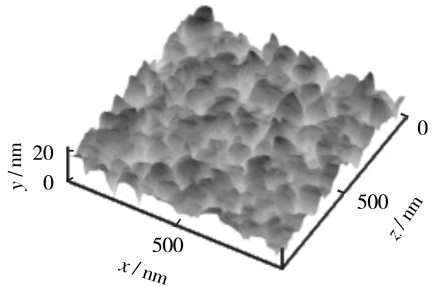
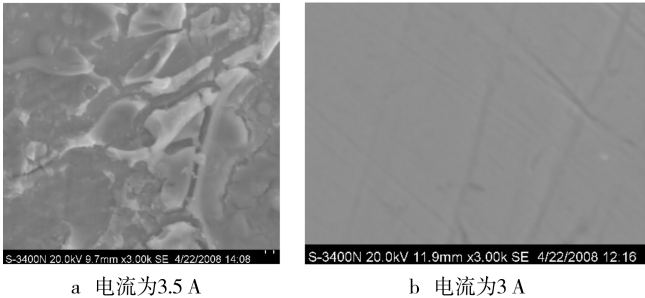


图 4 溅射电流 3 A 时 Ti 膜三维形貌图
Fig. 4 The 3D topography of Ti film sputtering at 3 A

Ar 离子能量过大,在未到达靶材表面前相互激烈碰撞,形成不稳定的离子束,未能在基体表面形成连续 Ti 薄膜,并灼伤基体表面,如图 5a 所示。

2.2 溅射电流对膜基表面形貌的影响

图 5 分别为溅射电流 3 A 、 3.5 A 时的 Ti 膜表面形貌图。当电流为 3 A 时,溅射形成的 Ti 膜表面连续、平整、致密,无明显的裂痕和凸起。



a 电流为 3.5 A b 电流为 3 A

图 5 Ti 膜表面形貌图
Fig. 5 SEM image of Ti film

当电流为 3.5 A 时, Ti 膜不连续, 呈龟裂状, 有明显的裂痕, 无法对基体起到保护。

3 结论

1) 溅射电流的变化对 Ti 膜与基体 Gd 的结合能力影响较大。

2) 当溅射电流达到 3 A 时, Ti 膜与基体的结合能力最强, 剥离力达到 1 203.25 kN/cm; 当电流小于 3 A 时, Ti 膜与基体的结合能力随电流的增大而增强。

3) 电流超过 3 A, 电弧不稳定, 灼伤基体表面, 未能在 Gd 基体表面形成连续 Ti 薄膜。

[参 考 文 献]

- [1] 郝春, 肖素芬, 杨韬. 钼酸盐及其复配对水中钆的缓蚀作用[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2003, 6(4): 1-4.
- [2] 张泽玉, 龙毅, 万发荣, 等. 一种室温磁制冷用缓蚀性热交换流体: 中国, CN1456633A[P]. 2003.

- [3] Brassle John D, Taylor William P, Gamesh Bala, et al. Solution Hardened Platinum Alloy Flexure materials for Improved Performance and Reliability of MEMS Devices[J]. Micromech. Microeng, 2005, 15(1): 43-48.
- [4] Butilenko A K, Vovk A Y, Khan H R. Structural and Electrical properties of Cathodic Sputtered Thin Chromium Films[J]. Surf & Coat Technol, 1998, 107: 197-199.
- [5] Hashimoto K, Kumagai N, Yoshioka H. Resistant Amorphous Surface Alloys[J]. Corrosion Science, 1993, 35(1/4): 363-370.
- [6] Petkov K, Krastev V, Marinova T, et al. XPS Analysis of Thin Chromium Films[J]. Surf & Interface Analysis, 1992, 18(7): 487-490.
- [7] Gautier C, Machet J. Effects of Deposition Parameters on the Texture of Chromium Films Deposited by Vacuum Arc Evaporation[J]. Thin Solid Films, 1996, 289(1/2): 34-38.
- [8] 郑森林, 张平余. 涂层膜基结合强度测定方法研究进展[J]. 薄膜科学与技术, 1993, 6(2): 85-91.
- [9] 范洪远. 膜厚对溅射铬膜与铝合金基体附着性的影响[J]. 核动力工程, 2003, 24(3): 245-247.

(上接第 47 页)

[参 考 文 献]

- [1] 郭瑞光, 耿志良. 无铬转化膜技术研究的几点建议[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(5): 38-40.
- [2] 邹洪庆. 铸铝合金锆系非铬化学成膜处理工艺应用[J]. 材料保护, 2001, 34(2): 29-31.
- [3] Fedrizzi L, Deflorian F, Bonorap L, et al. Corrosion Behavior of Fluotitanate Pretreated and Painted Aluminum Sheets[J]. Electrochim Acta, 1997, 42(6): 969-978.
- [4] Devicharan Chidambarama, Clive R Clayton, Gary P Halada, et al. The Role of Hexafluorozirconate in the Formation of Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloys[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 2862-2871.
- [5] Deck P D, Moon M, Sujdak R J, et al. Investigation of Fluoroacid Based Conversion Coatings on Aluminum[J]. Prog Org Coat, 1998, 34(1-4): 39-48.
- [6] 罗坤英, 余国强, 李大旭, 等. 环保型铝及铝合金表面化学转化工艺及性能研究[J]. 材料保护, 2006, 39(10): 74-75.
- [7] Wang S H, Liu C S, Shan F J, et al. Corrosion Behavior of a Zirconium-Titanium Based Phosphonic Acid Conversion Coating on AA6061 Aluminum Alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 21(4): 269-274.
- [8] 张军军, 李文芳, 杜军. 室温下铝合金表面 Ce-Mn 转化膜

- 的制备及性能[J]. 金属学报, 2009, 45(12): 1466-1472.
- [9] 张凯, 李文芳, 杜军. 含 HF_2^- 盐对铝合金稀土转化膜耐蚀性能及膜层结构研究[J]. 功能材料, 2010, 41(3): 512-519.
- [10] 王成, 江峰. LY12 铝合金钪化学转化膜的结构及耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(2): 82-85.
- [11] 王秀华, 孙益民, 刘守华, 等. 有机-无机杂化涂层制备及耐蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(4): 292-294.
- [12] 苏红来, 尤宏, 姚杰, 等. LY12 铝合金表面有机-无机杂化膜特性研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(4): 349-352, 357.
- [13] 赵明, 何广平, 孙德辉, 等. AZ91D 镁合金多元转化膜结构及耐蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 28-30, 59.
- [14] Lunder O, Simensen C, Nisancioglu Y Y K, et al. Formation and Characterisation of Ti-Zr Based Conversion Layers on AA6060 Aluminium[J]. Surface and Coatings Technology, 2004(184): 278-290.
- [15] Andreatta F, Turco A, De Graeve I, et al. SKPFM and SEM Study of the Deposition Mechanism of Zr/Ti Based Pre-treatment on AA6016 Aluminum Alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 7668-7685.