

# 偏压对电弧离子沉积锆膜性能的影响

赵世柯\* 刘晋允 于文杰

(中国电子科技集团公司第十二研究所 北京 100015)

## Effects of Bias Voltage on Zirconium Film Deposited by Arc Ion Plating

ZHAO Shike\*, LIU Jinyun, YU Wenjie

(Beijing Vacuum Electronics Research Institute, Beijing 100015, China)

**Abstract** In order to study the effect of bias voltage on the properties of zirconium film deposited by arc ion plating and to investigate the oxidation degree of zirconium film under different storage conditions, several groups of samples were prepared by adjusting the bias voltage and duty cycle during the deposition process. Scanning electron microscope (SEM), X-ray thickness gauge, X-ray diffractometer (XRD), and nano-scratch instrument were used to study the surface morphology, deposition rate, structure, and adhesion of the film. The oxidation degree of zirconium film in different storage conditions was tested by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). With the increase of bias voltage, the repulsive force of the workpiece on the large particles with negative charge increases, and the bombardment effect on the large particles deposited on the surface increases, so the surface finish is improved. At the same time, the re-sputtering effect of high-energy particles increases and reduces the deposition rate of the film. In addition, with the increase of deposition energy, the adhesion has a tendency to increase, and the preferred tendency of the (100) crystal planes of the film layer gradually decreases. The increase of the bias duty cycle will also increase the kinetic energy of the target ions when they pass through the sheath, and the enhancement of the re-sputtering effect will reduce the deposition rate. The thickness of the oxide layer of the zirconium film gradually increases with the storage time, and the degree of oxidation in the atmosphere exposed for one day is more serious than that in the vacuum storage ( $10^{-5}$  Pa) for half a year.

**Keywords** Arc ion plating, Zr film, Bias voltage, Oxide layer

**摘要** 为研究偏压对通过电弧离子沉积法沉积的锆膜性能的影响,并探究锆膜在不同存储条件下的氧化程度,通过调整沉积过程偏压的大小以及占空比制备多组试样,利用扫描电子显微镜、X射线测厚仪、X射线衍射仪以及纳米划痕仪对薄膜的表面形貌、沉积速率、薄膜结构、膜基结合力进行了研究。并利用X射线光电子能谱测试了锆膜在不同存储状态下的氧化程度。结果表明,偏压的增大会提升膜层表面光洁度。但因高能粒子反溅射作用的增强,会降低薄膜的沉积速率。同时,膜基结合力随着偏压的增大有升高的趋势,且膜层的(100)晶面择优趋势会逐渐减小。另外,偏压占空比的增加也会导致沉积速率下降。锆膜表面的氧化层厚度随着时长会逐渐增大,且膜层在大气中暴露一天的氧化程度比真空存储( $10^{-5}$  Pa)半年严重。

**关键词** 电弧离子镀 锆膜 偏压 氧化层

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202211025

电弧离子镀膜技术是20世纪80年代兴起的一种物理气相沉积技术,具有沉积粒子能量高、绕射性好、镀膜速率快等优点,是目前离子化率最高的镀膜技术<sup>[1-2]</sup>。因其离子化率高,沉积过程中加在基体上的偏压会直接决定沉积离子的能量和密度,对膜层

质量以及沉积速率有显著影响。锆具有良好的耐腐蚀性、较低的热中子吸收截面、优异的力学性能和可加工性,被广泛应用于核能系统、生物医疗、化工设备、电气工业等领域<sup>[3-4]</sup>。同时因具有优良的高温吸气性能,对常见气体有较强的吸附和溶解能力,

通过沉积锆膜或锆合金膜可用于获得以及维持超高真空<sup>[5-6]</sup>。

钼因其熔点高、热膨胀系数小、高温强度优的性能,常用于电真空器件中的聚焦极、栅网、内外支筒等零部件的制造。为降低栅发射,需对栅网镀制锆、钽或钨膜来抑制发射。本文采用电弧离子沉积法在钼基底上制备锆膜,系统地研究了偏压对薄膜的表面形貌、沉积速率、薄膜结构、膜基结合力的影响,并对锆膜在不同存储状态下的氧化程度进行了探讨,为改善锆薄膜的实际使用性能提供指导。

1 试验

1.1 样品制备

试验使用电弧离子镀膜设备,其圆柱形沉积腔内尺寸为  $\Phi 500\text{ mm}\times 500\text{ mm}$ ,见图 1。设备配备有分子泵 8 和机械泵 10,经阀门 7 和 9 控制通断来获取真空;利用铠装加热器 5 进行加热;试样安装在样品架 3 上,通过转盘 4 进行转动;质量流量计 11、12、13 分别为弧源 1、真空室以及阳极层离子源 6 进行供气;2 为弧源的直流磁过滤系统,以降低大颗粒的沉积;14 为可移动快门。

试验使用靶材为:纯金属 Zr 靶 (纯度 99.95%)。

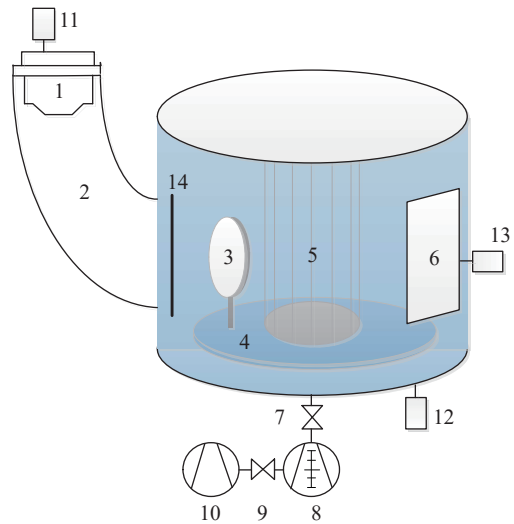


图1 电弧离子沉积装置示意图: 1.电弧源 2.磁过滤系统 3.样品架 4.转盘 5.加热器 6.离子源 7、9.阀门 10.机械泵 11-13.质量流量计 14.挡板

Fig. 1 Schematic diagram of the arc ion plating device 1. arc source 2. magnetic filtration system 3. sample rack 4. turntable 5. heater 6. ion source 7,9. isolation valve 8. turbomolecular pump 10. mechanical pump 11-13. mass flowmeter (MFC) 14. shutter

选用 Ar(纯度 99.99%) 作为工作气体。使用的基体材料为钼片,尺寸为  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 。

试样片经电化学抛光、清洗、烘干等前期处理后装入镀膜设备沉积室中的样品架上,保持试样片平行于中心转轴,样品竖直放置,与靶间距离约为  $150\text{ mm}$ 。采用阳极层离子源对试样进行清洗  $10\text{ min}$ 。镀膜时,弧压、弧流分别为  $40\text{ V}$  和  $70\text{ A}$ ,引出电流取  $10\text{ A}$ ,沉积室温度  $200^{\circ}\text{C}$ ,工作压力为  $8\times 10^{-2}\text{ Pa}$ 。通过改变加载至基体的偏压大小以及占空比,制备多组试样。相关参数如表 1 所示。

表 1 Zr 膜的沉积参数  
Tab. 1 Deposition parameters of the Zr film

| 沉积参数                     | 数值                |
|--------------------------|-------------------|
| 弧压/V                     | 40                |
| 弧流/A                     | 70                |
| 引出电流/A                   | 10                |
| 沉积时长/min                 | 40                |
| 工作压力/Pa                  | $8\times 10^{-2}$ |
| 本底真空/Pa                  | $1\times 10^{-3}$ |
| 沉积温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 200               |

1.2 结构表征及力学性能测试

采用日立 SU3800 型扫描电子显微镜,观察样品表面微观形貌,电压  $15\text{ kV}$ 。采用菲希尔 XDLM 型 X 射线测厚仪进行膜厚测量并计算沉积速率。采用布鲁克 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪对薄膜的物相结构进行分析,辐射源  $\text{CuK}\alpha$ ,管压  $40\text{ kV}$ ,管流  $40\text{ mA}$ ,扫描速度  $0.05^{\circ}/\text{s}$ 。采用 KLA-Tencor 纳米划痕仪对膜基结合力进行测试,压头为尖端曲率半径  $20\text{ nm}$  的金刚石三棱锥,最大加载载荷  $20\text{ mN}$ ,划痕长度  $300\text{ }\mu\text{m}$ ,加载速度  $30\text{ }\mu\text{m}/\text{s}$ ,以薄膜破坏时对应的临界载荷作为膜基结合力的评价。最后通过 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪对膜层的氧化程度进行表征。

2 结果与讨论

2.1 偏压大小对表面形貌的影响

基体偏压的大小对表面形貌有重要影响。本节分别取基体偏压  $0,-100,-200,-300\text{ V}$  进行锆膜沉积,沉积过程固定偏压占空比为  $40\%$ 。膜层的表面形貌见图 2。

可看出,靶材在电弧放电过程中因高温蒸发产生的熔滴附着在了基体上。尽管弧源自带直流磁

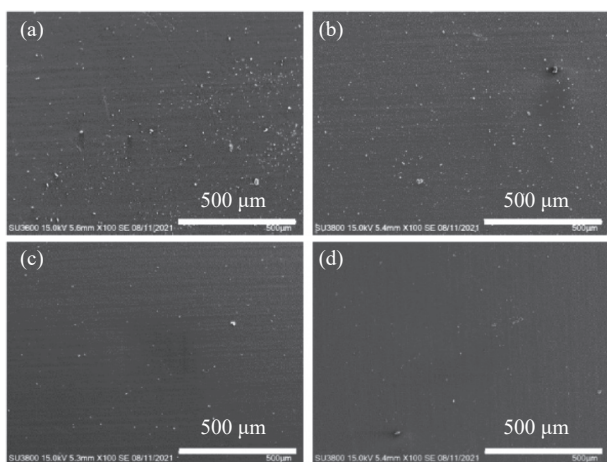


图2 不同沉积偏压下 Zr 膜的表面形貌。(a) 0 V, (b) -100 V, (c) -200 V 和 (d) -300 V

Fig. 2 Surface topography of the Zr film by arc ion plating at different bias voltage. (a) 0 V, (b) -100 V, (c) -200 V and (d) -300 V

过滤系统,但在不同沉积条件下膜层表面均有或多或少的颗粒。无偏压时,见图 2(a),薄膜表面质量较差,大颗粒数量最多。随着基体偏压的增大,表面形貌中的大颗粒数量逐渐减少。一方面由于穿过等离子体空间的大颗粒带负电<sup>[7-8]</sup>,偏压的增大会对带负电的大颗粒排斥力增大,导致部分大颗粒无法到达基体<sup>[9,10]</sup>。另一方面,偏压的增大会使带正电粒子经过偏压鞘层到达基体前获得了较高的动能,致使对大颗粒的轰击作用增加,最终使得薄膜表面大颗粒减少<sup>[11-13]</sup>。

## 2.2 偏压大小对结构的影响

利用 XRD 对上节中不同偏压下沉积的薄膜结构进行了测试。测试结果见图 3。

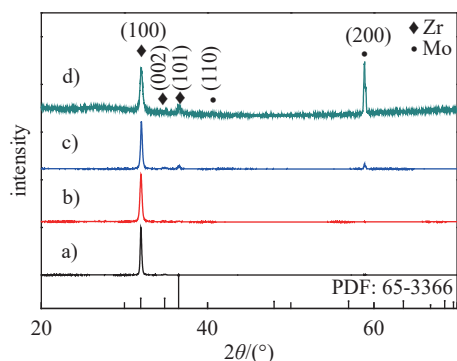


图3 不同偏压下沉积锆膜的 XRD 图谱。(a) 0 V, (b) -100 V, (c) -200 V 和 (d) -300 V

Fig. 3 XRD spectra of the Zr film by arc ion plating at different bias voltage. (a) 0 V, (b) -100 V, (c) -200 V and (d) -300 V

由图 3 可看出,锆的三强峰 (101)、(002) 和 (100) 均出现,且存在明显的织构取向。另外在  $58^\circ$ – $59^\circ$  间,出现了 Mo(200) 衍射峰,这是由于 X 射线穿透薄膜对基体衍射的结果<sup>[14]</sup>,但在  $40^\circ$  附近并未出现最强峰 Mo(110),也说明试验中用到的钼基体在加工后主要形成了 (110) 织构。为描述偏压对 Zr(100) 晶面择优取向的影响,取 (100)、(101) 两个衍射峰的相对强度比  $I_{100}/I_{101}$  作为特征参数。标准卡片 (PDF:65-3366) 中锆的  $I_{100}/I_{101}$  为 0.25,由 XRD 图谱可得偏压 0, -100, -200 和 -300 V 对应的  $I_{100}/I_{101}$  值分别为 275、55、15 和 5。该结果表明试样均存在 (100) 晶面择优取向,但随着偏压的增大,(100) 晶面择优趋势逐渐减小。

## 2.3 偏压大小对沉积速率、膜基结合力的影响

通过 X 射线测厚仪对上节中不同偏压沉积的试样膜厚进行了测试,并计算了沉积速率,见图 4。可见随着基体偏压的升高,沉积速率由 28 nm/min 降至 5 nm/min。这是因为在偏压的作用下,薄膜生长受到堆积效应和反溅效应的共同作用:堆积效应使薄膜不断生长,但高能粒子的轰击打掉了与沉积表面结合力较弱的原子,即反溅射作用降低了薄膜生长的速率<sup>[15-17]</sup>。

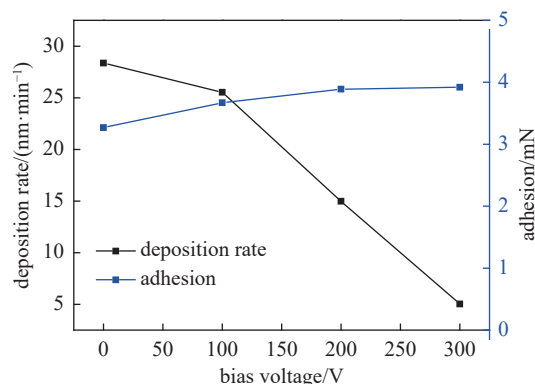


图4 不同偏压下 Zr 膜的沉积速率与结合力

Fig. 4 Deposition rate and adhesion variation of Zr film deposited at different bias voltage

利用纳米划痕仪对锆膜与钼基体间的膜基结合力进行了测试。由图 4 可看出,随着偏压的升高,膜基结合力有升高的趋势,临界载荷均在 (3 ~ 4) mN 之间。

## 2.4 偏压占空比对沉积速率的影响

基体偏压的占空比决定了偏压加载时长。在一个周期内,只有在施加负偏压期间,进入鞘层中

的离子才可获得电场的加速从而提高能量。因而占空比对沉积速率同样有重要影响。本节取占空比分别为 0%、20%、40%、60% 和 80% 的条件进行锆膜沉积, 镀膜过程固定偏压-100 V。沉积速率见图 5。

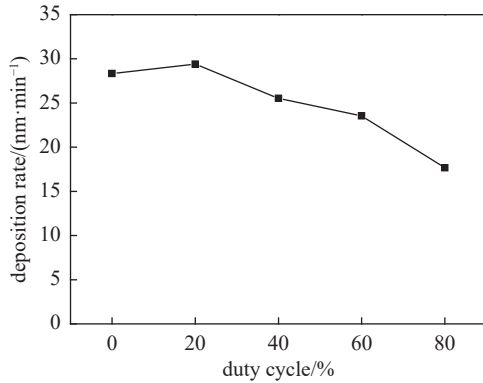


图5 占空比对 Zr 膜层沉积速率的影响

Fig. 5 Effect of duty cycle on deposition rate of Zr film

可看出未加偏压时, 沉积速率为 28 nm/min。加占空比为 20% 的偏压后, 沉积速率变为 29 nm/min, 影响不明显。之后随着占空比的增加, 沉积速率持续下降。这是因为靶离子在经过鞘层时获得的动能越来越大, 离子轰击作用越来越强烈。在 80% 占空比时的沉积速率已降为未加偏压时的 63%。

## 2.5 锆膜在不同存储条件下的氧化状态

为探究薄膜在不同存储环境和时长下的氧化程度, 本节利用 X 射线光电子能谱(XPS)测试并计算了 Zr 膜表面在不同存储环境下, 随不同存储时长的氧化层厚度。原理为 XPS 的测量信号与能量损失之间, 能量损失与薄膜厚度之间存在定量关系, 可对膜层小于 10 nm 的厚度进行非破坏性测量<sup>[18-23]</sup>。利用式 (1) 对氧化层厚度进行计算<sup>[18]</sup>:

$$\frac{I_o}{I_m} = \frac{N_o}{N_m} \frac{\lambda_o}{\lambda_m} \frac{1 - \exp(-d/\lambda_o \sin\theta)}{\exp(-d/\lambda_o \sin\theta)} \quad (1)$$

式中,  $I_o$  和  $I_m$  分别为  $ZrO_2$  与元素 Zr 的 3d 峰强;  $N_o$  和  $N_m$  分别为  $ZrO_2$  与金属 Zr 的原子数密度, 即  $\frac{N_o}{N_m} = 0.9$ ;  $\lambda_o$  和  $\lambda_m$  为 Zr3d 电子在氧化层和本底膜层中的平均自由程, 取  $\lambda_o = \lambda_m = 2.54 \text{ nm}$ <sup>[24]</sup>;  $\theta$  为光电子发射角, 测试过程  $\theta = 90^\circ$ 。由此氧化层厚度可简化为式 (2) 进行计算

$$d = 2.54 \ln \left( 1.1 \times \frac{I_o}{I_m} + 1 \right) \quad (2)$$

## 2.5.1 XPS 测试结果

考虑到试样从镀膜室取出时, 必会暴露大气, 且转运以及存储过程需要时间。将镀膜后的试样统一暴露大气 1 h 后, 即刻进行后续操作。试样 S0 直接测试, S1~S4 分别在大气环境中存储 1 天、7 天、30 天和 180 天后进行测试。S1'~S4' 分别在真空柜中存储 1 天、7 天、30 天和 180 天后进行测试, 真空柜真空度为  $10^{-5} \text{ Pa}$ 。试样存储条件见表 2。

表 2 试样 S0~S4/S4' 存储条件

Tab. 2 Processing parameters of all samples(S1/S1'~S4/S4')

|      | 1 h | 1 天 | 7 天 | 30 天 | 180 天 |
|------|-----|-----|-----|------|-------|
| 大气存储 | S0  | S1  | S2  | S3   | S4    |
| 真空存储 | -   | S1' | S2' | S3'  | S4'   |

分别对 S0~S4/S4' 试样中心  $\Phi 0.4$  大小区域进行 X 射线光电子能谱测试, 记录 Zr3d 谱线, 每条谱线重复扫描 5 次。测试结果见图 6 和图 7。

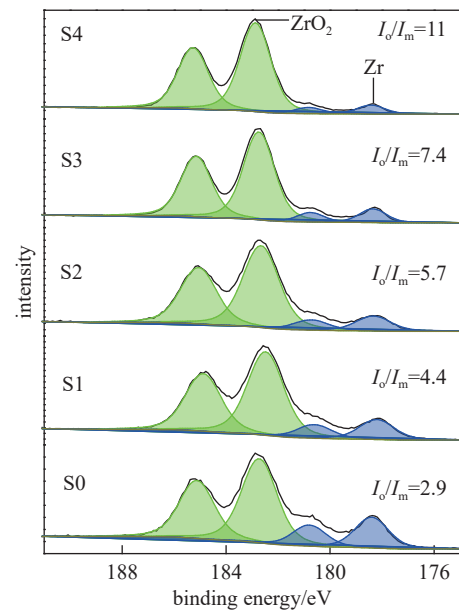


图6 锆膜在大气环境下不同存储时长的 3d 谱

Fig. 6 Zr3d spectra of Zr film with different storage time in atmospheric environment

## 2.5.2 膜厚计算

由 Zr 膜及表面  $ZrO_2$  的 3d 峰强比, 经式 (2) 计算可得膜厚, 见图 8。

可看出, 新鲜锆膜在暴露大气 1 h 后, 表面很快形成了 3.9 nm 厚的氧化层。在大气环境中存储 1 天、7 天、30 天和 180 天的氧化层厚度分别为 4.47、5.03、5.61、6.53 nm。真空环境中存储 1 天、

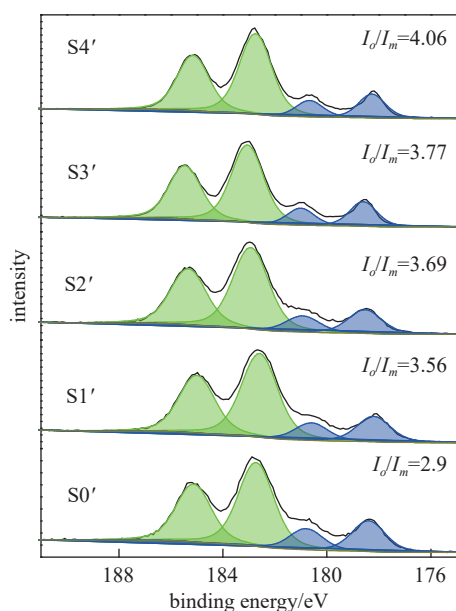


图7 钆膜在真空环境下不同存储时长的3d谱

Fig. 7 Zr3d spectra of Zr film with different storage time in vacuum environment

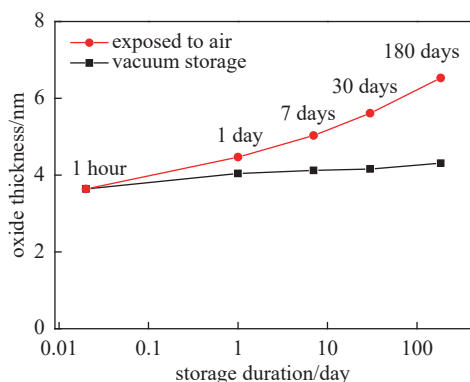


图8 不同存储环境下氧化层厚度随存储时长的变化

Fig. 8 Variation of oxide thickness with storage time under different storage environment

7天、30天和180天的氧化层膜厚分别为4.0、4.12、4.13、4.31 nm。氧化层随着存储的时长在逐渐增厚。另外,大气暴露一天比真空存储半年的氧化程度严重。

### 3 结论

(1) 随着偏压的增大(0 V ~ -300 V),带电粒子能量增大,对薄膜的轰击作用增强,膜层表面大颗粒逐渐减少,且沉积速率由28 nm/min降至5 nm/min。膜基结合力均在(3~4) mN之间。

(2) 电弧沉积钆膜均存在(100)晶面择优取向,但随着偏压的增大,(100)晶面择优趋势逐渐减小。

(3) 随着偏压占空比的增加(20%~80%),因反溅射效应的增强,沉积速率由29 nm/min降至18 nm/min。

(4) 新鲜钆膜暴露大气1 h后,表面很快形成厚度为3.9 nm的氧化层。钆膜在大气/真空环境下存储1天、7天、30天和180天后,表面的氧化层厚度分别为4.47 nm/4.04 nm、5.03 nm/4.12 nm、5.61 nm/4.13 nm和6.53 nm/4.31 nm。大气暴露一天比真空存储半年的氧化程度严重。

### 参考文献

- [1] Sanders D M, Anders A. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 133: 78-90
- [2] Wang Fuzhen. Advances in cathode arc ion plating technology[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2020, 26(2): 9 (王福贞. 阴极电弧离子镀膜技术的进步[J]. *真空与低温*, 2020, 26(2): 9(in chinese))
- [3] COX B. Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys[J]. *Journal of nuclear materials*, 2005, 336(2-3): 331-368
- [4] DONG Yanguo. The structural changes and properties of metallic Zirconium treated under the high temperature and pressure[D]. Qinghuangdao: Yanshan University, 2010 (董雁国. 高温高压下金属钆结构变化及性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2010(in chinese))
- [5] Benvenuti C, Santana A E, Ruzinov V. Ultimate pressures achieved in TiZrV sputter-coated vacuum chambers[J]. *Vacuum*, 2001, 60(1-2): 279-284
- [6] Benvenuti C, Chiggiato P, Ciccoira F, et al. Nonevaporable getter films for ultrahigh vacuum applications[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1998, 16(1): 148-154
- [7] Selwyn G S, Singh J, Bennett R S. In-situ laser diagnostic studies of plasma-generated particulate contamination[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1989, 7(4): 2758-2765
- [8] Melzer A, Trottenberg T, Piel A. Experimental determination of the charge on dust particles forming Coulomb lattices[J]. *Physics Letters A*, 1994, 191(3-4): 301-308
- [9] Huang M, Lin G, Zhao Y, et al. Macro-particle reduction mechanism in biased arc ion plating of TiN[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 176(1): 109-114
- [10] Li Peng, Huang Meidong, Tong Lina, et al. Comparison of TiN films prepared by magnetron sputtering and arc ion plating[J]. *Journal of Tianjin Normal University (Nat-*

- ural Science Edition), 2011, 31(2): 6 (李鹏, 黄美东, 佟莉娜, 等. 磁控溅射与电弧离子镀制备TiN薄膜的比较[J]. 天津师范大学学报:自然科学版, 2011, 31(2): 6(in chinese) )
- [11] Zhao Yanhui, Shi Wenbo, Liu Zhonghai, et al. Progress on effects of deposition processing parameters on coatings deposition rate for arc ion plating[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2020, 26(5): 7 (赵彦辉, 史文博, 刘忠海, 等. 沉积工艺参数对电弧离子镀薄膜沉积速率影响的研究进展[J]. *真空与低温*, 2020, 26(5): 7(in chinese) )
- [12] Zhengyang L, Wubiao Z, Yong Z, et al. Effects of superimposed pulse bias on TiN coating in cathodic arc deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 131(1-3): 158-161
- [13] Li M, Wang F. Effects of nitrogen partial pressure and pulse bias voltage on (Ti, Al) N coatings by arc ion plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 167(2-3): 197-202
- [14] Liang Jianhua, Peng Shuming, Zhang Xiaohong, et al. Structure analysis of Zirconium films prepared by electron beam heating evaporation and resistance heating evaporation[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2012, 46(8): 4 (梁建华, 彭述明, 张晓红, 等. 电子束加热与电阻加热蒸发铬膜的结构分析[J]. *原子能科学技术*, 2012, 46(8): 4(in chinese) )
- [15] Hajihoseini H, Kateb M, Ingvarsson S, et al. Effect of substrate bias on properties of HiPIMS deposited vanadium nitride films[J]. *Thin Solid Films*, 2018, 663(OCT.1): 126-130
- [16] Gangopadhyay S, Acharya R, Chattopadhyay A K, et al. Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN-MoSx composite coatings[J]. *Vacuum*, 2010, 84(6): 843-850
- [17] Guo Chaoqian, Lin Songsheng, Shi Qian, et al. Effects of negative substrate bias voltage and duty ratio on macroparticles and thickness of CrN film deposited by arc ion plating[J]. *Electroplating and Finishing*, 2019, 38(13): 6 (郭朝乾, 林松盛, 石倩, 等. 基体负偏压及占空比对电弧离子镀CrN薄膜表面大颗粒和厚度的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38(13): 6(in chinese) )
- [18] Strohmeier B R. An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys[J]. *Surface & Interface Analysis*, 1990, 15(1): 51-56
- [19] Petrovykh D Y, Sullivan J M, Whitman L J. Quantification of discrete oxide and sulfur layers on sulfur - passivated InAs by XPS[J]. *Surface & Interface Analysis*, 2005, 37(11): 989-997
- [20] Liu Shuang, Ning Yonggong, Zhang Yi, et al. Study on a method of the thickness measurement of ultra-thin PtSi film[J]. *Acta physica sinica*, 2001, 50(8): 4 (刘爽, 宁永功, 张毅, 等. PtSi超薄膜厚度的一种检测方法研究[J]. *物理学报*, 2001, 50(8): 4(in chinese) )
- [21] Liu Fen, Qiu Limei, Zhao Liangzhong, et al. Accurate measurements of the oxide thickness for ultra-thin SiO<sub>2</sub> on Si by using XPS[J]. *Chemistry*, 2006, 069(005): 393-398 (刘芬, 邱丽美, 赵良仲, 等. 用XPS法精确测量硅片上超薄氧化硅的厚度[J]. *化学通报*, 2006, 069(005): 393-398(in chinese) )
- [22] He Y, Shen T, Wang Q, et al. Effect of atmospheric exposure on secondary electron yield of inert metal and its potential impact on the threshold of multipactor effect[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 520: 146320
- [23] Nistor V, González L A, Aguilera L, et al. Multipactor suppression by micro-structured gold/silver coatings for space applications[J]. *Applied surface science*, 2014, 315: 445-453
- [24] Tanuma S, Powell C J, Penn D R. Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range[J]. *Surface and interface analysis*, 1991, 17(13): 911-926