

不同放电模式对粒子获得方式及 TiN 薄膜 微观结构的影响

杨超¹, 郝娟¹, 蒋百灵¹, 王旭¹, 王戎¹, 周克崧²

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710048)

(2. 广东省工业技术研究院 新材料研究所, 广东 广州 510651)

摘要: 在当前薄膜制备技术中, 电弧离子镀因靶材表面发生电弧放电局部熔融, 导致沉积粒子中夹杂微米尺度高温颗粒, 引发薄膜表面粗糙和基体高温损伤; 直流磁控溅射因辉光放电产生的等离子体碰撞溅射靶材表面, 导致溅射出的粒子离化率低, 引起薄膜厚度不均和组织疏松。为解决以上问题, 依据气体放电等离子体物理学知识, 采用新型阶梯式双级脉冲电场诱发阴极靶材与阳极腔体间气体微弧放电, 依靠微弧放电后产生的高密度等离子体, 增强 Ar⁺对靶面的轰击动能和靶面产生的焦耳热, 实现将粒子的获得方式由碰撞溅射转变为热发射方式, 以此提高粒子的离化率, 达到改善薄膜结构的目的。实验结果表明: 双级脉冲电场诱发的气体微弧放电呈现出耀眼白光, 靶面形貌表现出高低起伏的凹坑及水流波纹, 此形貌不同于粒子碰撞溅射后的多边形凹坑形貌, 说明靶面局部区域的粒子发生了热发射现象。同时, 制备的 TiN 薄膜具有较为致密的组织, 且沉积速率可达 51 nm/min。

关键词: 双级脉冲电场; 微弧放电; 热发射; TiN 薄膜

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-4059-07

近年来, 真空镀膜技术已被产业界大规模推广应用, 其中主要包括电弧离子镀和磁控溅射^[1-3]。电弧离子镀的研发是基于电弧放电原理, 其气体放电伏安特性处于大电流、小电压的电弧放电区, 熔融喷溅的粒子离化率高, 薄膜膜基结合力好^[4,5], 但是熔融喷溅时会产生高温颗粒, 造成薄膜表面粗糙^[6-8]和基材的高温损伤^[9-11]。另一磁控溅射的研发是基于辉光放电原理, 其气体放电伏安特性处于小电流的低能辉光放电区, 碰撞溅射的低能粒子虽不会造成基材升温^[12], 但粒子离化率低, 造成薄膜厚度均匀性差, 组织致密性欠佳^[13,14]。为了提高粒子离化率, V. Kouznetsov 等人^[15]研发出高功率脉冲磁控溅射技术, 其气体放电伏安特性处于高电压的异常辉光区, 使粒子离化率高、薄膜组织致密、力学性能好^[16,17], 但阴极靶材较高的负电压易使离化的沉积粒子再次返回靶面, 造成粒子的严重损耗^[18]。同时, 由于高功率放电易引发靶材过热, 脉冲电场的占空比必须处于 5% 以下的低效率水平, 又会造成沉积效率的进一步降低^[19-21]。

制膜技术的优缺点主要取决于其气体放电伏安特

性所造成粒子获得方式的不同。由气体放电伏安特性曲线可知, 若持续增大异常辉光放电的电压, 轰击阴极靶面的正离子数量及其自身所携带的能量均会增大, 使阴极靶面温度迅速上升。由于靶面晶界、缺陷等处电阻较大, 在靶面温度整体上升时会在缺陷等处形成局部的高温热点, 当热点温度超过热电子发射的临界温度, 靶面热点区域将会产生热电子发射现象, 阴阳极间的电子密度会随之极度提升, 使气体放电由辉光放电转变为微弧放电, 而粒子也会借热电子发射过程热发射出。依靠热发射过程的高密度和高能量特性, 粒子的离化率和沉积数量可实现数倍提升。然而, 非稳态微弧放电的诱发与稳态维持是困扰众多研究学者的难题。

本研究结合等离子体物理学基础, 自主设计并研制出具有 2 个独立脉冲阶段且参数可调的阶梯式双级脉冲电场, 电流波形示意图如图 1 所示。为了便于诱发气体微弧放电, 特意将电流波形设计为先弱后强的输出模式, 通过弱电阶段降低强电阶段的离化功率和电压, 以减少靶材的过热现象。利用弱电阶段减少等离子体损耗, 延长 Ar⁺轰击能和焦耳热的积累

收稿日期: 2020-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(52001251)

作者简介: 杨超, 男, 1987 年生, 博士, 西安理工大学材料学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312812, E-mail: yangch@xaut.edu.cn

时间，有助于快速形成靶面微区热点达到热电子发射的临界温度，最终实现粒子的热发射。实验在相同功率下，分别利用直流磁控溅射(direct current magnetron sputtering, DCMS)、高功率脉冲磁控溅射 (high power pulsed magnetron sputtering, HPPMS)、双级脉冲磁控溅射 (dual stage pulsed magnetron sputtering, DPMS)、电弧离子镀 (arc ion plating, AIP) 技术制备膜厚 3~4 μm 的 TiN 薄膜，并对薄膜的微观结构、沉积速率进行表征，对比不同电场环境下阴极靶面放电状态与粒子获得方式间的协变规律，分析其对薄膜微观结构的影响机理，为双级脉冲电场对 TiN 薄膜沉积行为影响的研究提供理论与实验支撑。

1 实验

实验采用 DCMS、HPPMS、DPMS 和 AIP 沉积技术制备 4 组 TiN 薄膜。基材选取单晶 Si 片和 M2 高速钢片，沉积薄膜前将基材分别放入丙酮 (C₃H₆O) 和乙醇 (C₂H₅OH) 溶液中超声波清洗 15 min，然后用纯 N₂ 吹干并放置于真空腔内的可旋转工件架上 (转速设定为 5 r/min)，靶基距设定为 130 mm。在薄膜制备过程中，先利用等离子体刻蚀对基材表面进行 10 min 清洗；然后制备纯 Ti 过渡层 10 min，以提高膜基结合力；最后沉积 TiN 薄膜，具体的实验参数如表 1 所示 (制备纯 Ti 过渡层与 TiN 层的电场参数保持一致)。同时，需要说明的是靶电流密度是指靶电流与放电面积的比值，实验测得阴极靶面放电面积分别为 48、60、65 和 70 cm²。

实验利用数码相机拍摄阴极靶面的放电状态；采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪对薄膜的晶体结构进行表征；采用激光共聚焦显微镜观察阴极靶面微观的二维与三维形貌。

2 结果与讨论

2.1 靶面气体放电状态和粒子获得方式分析

表 1 不同电场环境下制备 TiN 薄膜的工艺参数

Table 1 Deposition parameters of TiN films deposited under different electric field environments

Electric field	T _{on} /ms	T _{off} /ms	F/Hz	I _p /A	I _d /A cm ⁻²	U/V	P/kW	t/min	I _s /A	T _s /°C
DCMS	-	-	-	2	0.04	375	3	60	0.3	185
HPPMS	3	17	50	40	0.67	615	3	120	0.5	145
DPMS	7/5	8	50	2.2/20	0.04/0.30	320/550	3	80	0.6	162
AIP	-	-	-	120	1.71	25	3	35	0.8	420

Note: T_{on}—pulse width in the weak and strong ionization stages; T_{off}—turn-off width; F—frequency; I_p—peak target current in the weak and strong ionization stages; I_d—target current density; U—target voltage; P—target power; t—deposition time; I_s—bias current; T_s—deposition temperature

不同电场环境下阴极靶面的 Ar 气放电形貌如图 2 所示。在低功率的直流电场下气体放电呈现出淡紫色环状形貌，高功率脉冲电场下气体放电呈现出蓝白色环状形貌，以上 2 种气体放电均主要集中于靶面的环状磁场区域，靶面中心区域的气体放电强度较低。在双级脉冲电场下气体放电呈现出耀眼的蓝白光，环状放电区域已拓展至整个靶面。在电弧电场下气体放电呈现出多个耀眼的电弧，每个电弧由无数个极细的电流束组成，并在磁场作用下快速旋转移动。气体等离子体放电的强度主要取决于原子电离-复合过程中所接收到的能量，其与靶功率成正比关系。而双级脉冲电场可以在相同的靶功率下获得较高的峰值靶功率，因此气体放电的强度与范围均明显高于直流电场和高功率脉冲电场。

实验利用激光共聚焦显微镜对不同电场环境下 Ti 靶表面经 1 h 气体放电后的微观形貌进行观察，为进行对比实验，每组实验前均选取新的靶材和相同的气体放电功率，如图 3 所示。直流电场气体放电后，靶面能观察到较多的多边形形貌，起伏度较小，经三维形貌确认多边形区域为微小的凹坑，靶面形貌与粒子碰撞溅射后的典型凹坑状形貌相符。

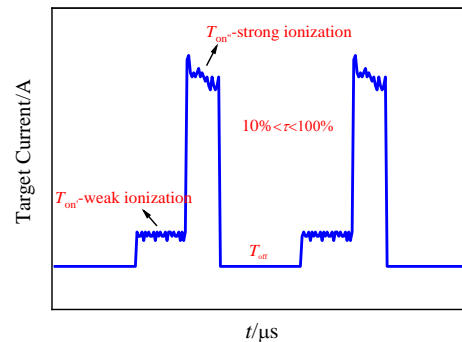


图 1 双级脉冲电场电流波形示意图

Fig.1 Target current waveform at dual-stage pulsed electric field

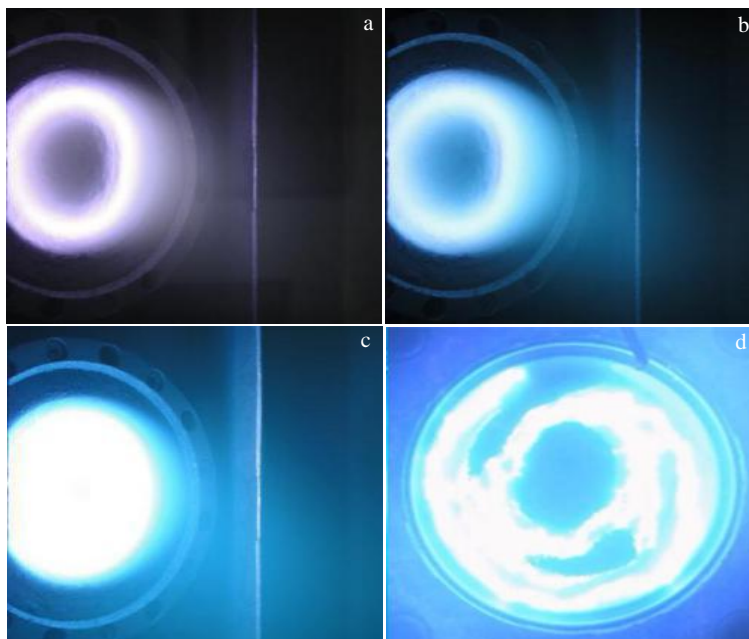


图 2 不同电场环境下阴极靶面气体放电形貌

Fig.2 Discharge of target surface at different electric field: (a) DCMS, (b) HPPMS, (c) DPMS, and (d) AIP

高功率脉冲电场气体放电后,靶面仍表现出多边形形貌,但多边形形貌的尺寸和起伏度均有所增大,表明粒子碰撞溅射的强度有所加强,但粒子获得方式并未明显改变。双脉冲电场气体放电后,靶面呈现出水流波纹状形貌,从三维形貌图中看出水流波纹处为大量的圆形凹坑且起伏度较大,靶面形貌证实了粒子除碰撞溅射外,还会发生热发射现象,粒子热发射后在靶面留下数量较多的圆形凹坑。电弧电场气体放电后,靶面呈现出大量的圆形颗粒状形貌,此为部分粒子熔融喷溅时受冷凝影响而未喷溅出所形成的。虽然在相同功率下,但采用不同的电场模式,粒子会以不同的方式离开靶面,由于粒子所携带的能量不同,制备的薄膜组织也呈现出多样性,因此实验对不同电场环境下的膜层微观结构进行深入分析与讨论,以探究获得粒子的不同方式对薄膜生长过程的影响规律。

2.2 TiN 薄膜微观结构分析

图 4 为 TiN 薄膜的 X 射线衍射图谱。与标准 PDF 卡片对比知,衍射角 2θ 在 36° 、 42° 、 62° 和 74° 附近出现的衍射峰分别对应面心立方结构的(111)、(200)、(220)、(311)晶面,说明 4 组薄膜均为 fcc 结构的 TiN。同时由 XRD 图谱的衍射峰强度计算出各晶面的织构系数,利用织构系数判定该晶面是否为薄膜的择优取向。经计算,在 DCMS、HPPMS、DPMS 和 AIP 下制备 TiN 薄膜的择优取向分别为 (111)、(200)、(111) 和 (220)

双面、(220)。利用 Scherrer 公式^[22]还可计算出薄膜的平均晶粒尺寸,分别为 16、15、13、11 nm。

对不同电场下制备 TiN 薄膜的表面形貌进行 SEM 检测,如图 5 所示。直流电场下制备的 TiN 薄膜表面呈三棱锥颗粒状形貌,棱角分明,颗粒尺寸约 $50\ \mu\text{m}$,颗粒之间的微间隙较多;在高功率脉冲电场下,薄膜表面颗粒呈现圆胞状,颗粒之间也存在明显的微间隙;在双级脉冲电场下,薄膜表面颗粒呈现圆胞状,颗粒间的微间隙有所减少;在电弧电场下,薄膜表面颗粒呈现极为细小的圆胞状,颗粒之间并未观察到明显的间隙,薄膜组织致密,但薄膜表面却存在微米级大颗粒,微米级颗粒的存在正是电弧离子镀的缺点之一^[23]。

薄膜的微观结构主要受粒子沉积属性、晶体结构、沉积温度等方面影响^[24]。而 TiN 薄膜生长时易受应变能、表面能和阻碍能共同作用,粒子的沉积属性和基体沉积温度决定了薄膜生长时哪种能量占据主导,主导能量的不同使薄膜的晶体结构与表面形貌呈现出不同状态。在直流电场下,粒子被低能辉光放电产生的 Ar^+ 碰撞溅射后具有较低的沉积动能,沉积时不会引起基体的大幅升温,粒子的活性较低,使薄膜的生长颗粒尺寸较小,且颗粒间会产生明显的间隙。同时,低活性粒子使薄膜沉积过程中应变能起主导,薄膜以应变能最低的 (111) 晶面作为择优生长取向。而以 (111)

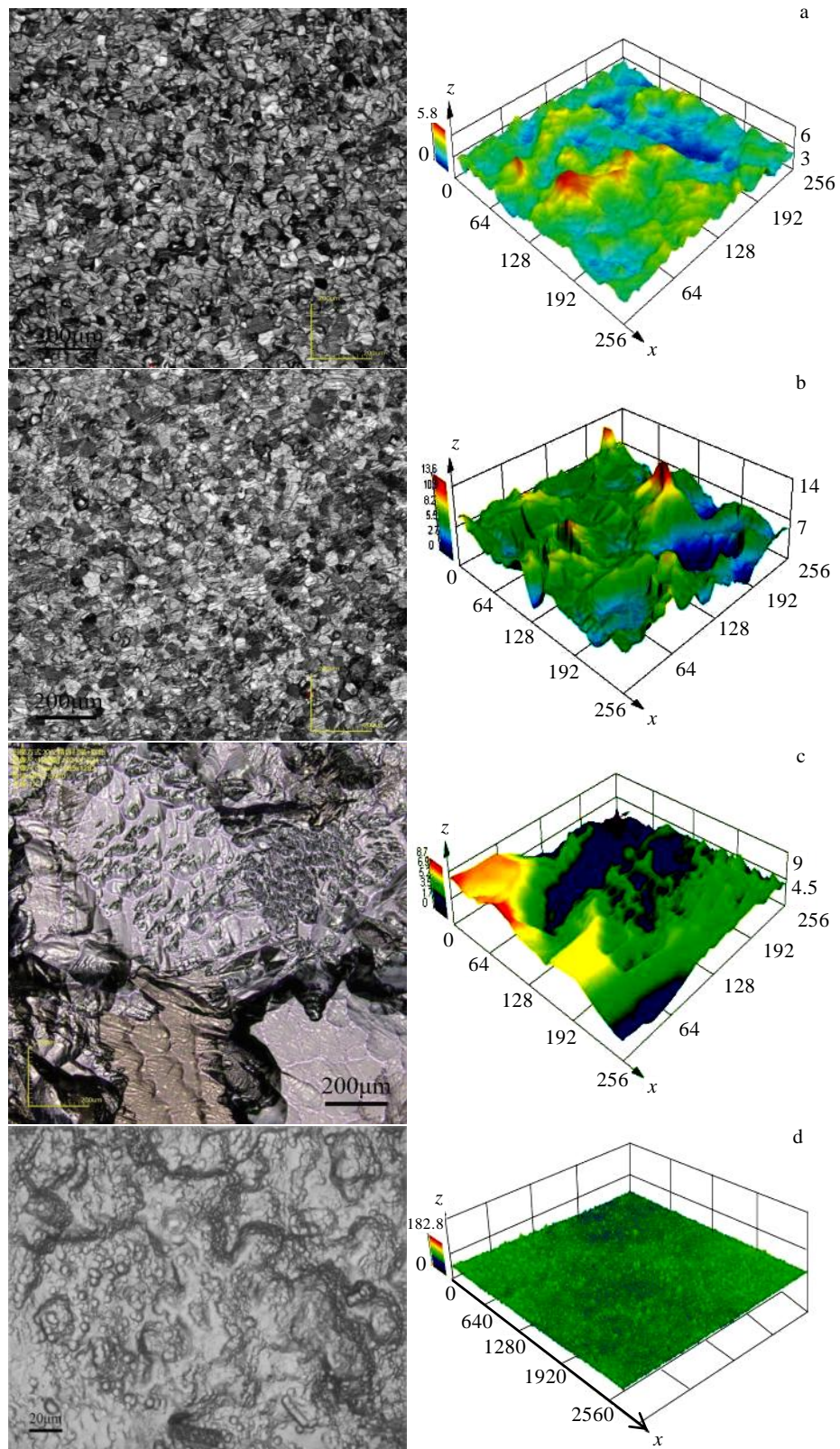


图 3 不同电场下阴极靶面的二维和三维激光共聚焦显微照片

Fig.3 Two-dimensional and three-dimensional micrographs of target surface under different electric field: (a) DCMS, (b) HPPMS, (c) DPMS, and (d) AIP

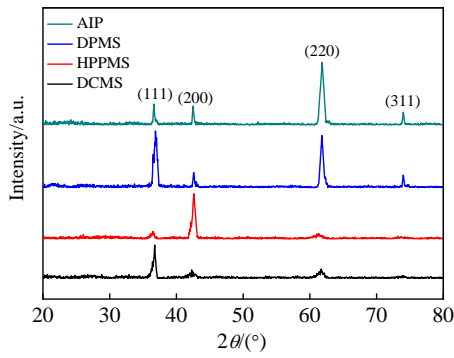


图 4 不同电场下制备 TiN 薄膜的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of TiN films deposited under different electric field

晶面为择优取向时, 薄膜表面颗粒以三棱锥状形貌生长; 在高功率脉冲电场下, 虽与直流电场具有相同的功率, 但脉冲特性使得瞬态峰值功率可达平均功率的十几倍以上, 此时粒子虽还保持碰撞溅射的获得方式, 但其活性、表面能均有明显提高, 利于形成致密的薄膜组织。此时表面能占据主导, 薄膜自发选择表面能最低的(200)晶面作为择优取向, 薄膜的表面颗粒也随之形成(200)晶面择优时的菜花状形貌; 在双级脉

冲电场下, 凭借双级脉冲电场对等离子体的增强特性和脉冲电场参数的定向调控产生高密度 Ar⁺碰撞靶面, 使靶面在碰撞动能和自身焦耳热的共同作用下, 实现热量的快速积累并诱发出粒子的热发射现象。依靠热发射具有的高产额和高动能特性, 粒子具有较高的表面活性, 利于消除薄膜颗粒间的微间隙, 同时由于高产额引发瞬时的高速沉积, 阻碍能占据主导, (220)晶面成为择优生长取向, 薄膜表面颗粒因此形成圆胞状; 在电弧电场下, 熔融喷溅的粒子活性、动能和数量都极高, 薄膜沉积时基材升温明显, 薄膜易形成致密的组织, 并以(220)晶面择优生长。由于熔融喷溅过程夹杂大尺寸颗粒, 薄膜表面出现微米级颗粒, 增大了薄膜的表面粗糙度。另一方面, 根据薄膜经典生长理论^[25], 4组薄膜的沉积温度均会使薄膜以柱状结构生长, 因此 TiN 薄膜呈现出柱状结构。

通过薄膜厚度与沉积时间的比值计算出薄膜的沉积速率分别为 60、25、51、120 nm/min, 如图 6 所示。电弧电场下的薄膜沉积速率明显高于其他电场, 证实熔融喷溅方式具有极高的产额。双级脉冲电场下的薄膜沉积速率接近直流电场, 能够满足产业界对薄膜沉积效率的效能要求。由于双级脉冲电场相较直流电场具有较低的占空比, 但 2 组薄膜沉积速率相近, 说明粒子的热发射过程产额要明显高于碰撞溅射过程。

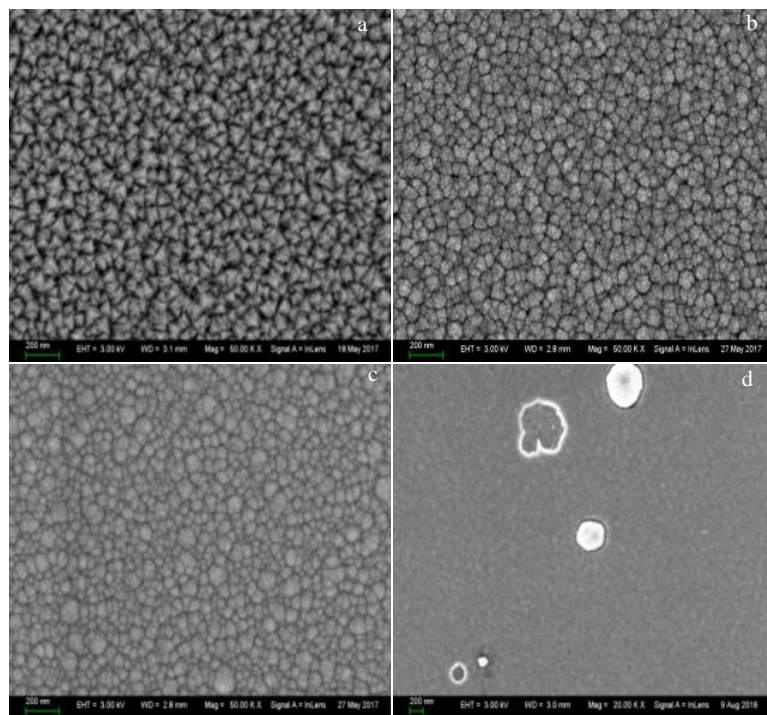


图 5 不同电场环境所制备 TiN 薄膜的表面形貌

Fig.5 Surface micrographs of TiN films deposited under different electric field: (a) DCMS, (b) HPPMS, (c) DPMS, and (d) AIP

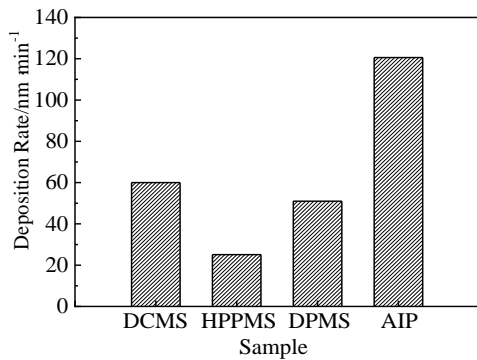


图 6 不同电场环境所制备 TiN 薄膜的沉积速率

Fig.6 Deposition rate of TiN films deposited under different electric field

通过上述对不同电场下阴极靶面经等离子体放电后的微观形貌和薄膜沉积速率的对比分析可知,采用双级脉冲电场模式,可在相同靶电压或靶功率下获得较直流电场更高的 Ar^+ 密度,更多的 Ar^+ 轰击靶材表面导致靶面电子逸出总量随之提高,结合靶面晶界、缺陷等处的电子逸出功明显小于晶粒内部的事实,靶面低逸出功处的电子逸出通量将明显高于其他区域,加上焦耳热引发的区域升温现象,又会进一步增强电子的逸出活性,继而形成电子逸出的自增强效应。通过调控双级脉冲的持续时间(即脉宽),靶面低逸出功处将因电子高通量逸出时产生的热积累,迅速形成高温热点并达到热电子发射温度^[26],此时借助热电子发射过程会拖拽出靶材原子的物理事实,实现粒子的热发射。热发射过程不仅可以提高薄膜的沉积速率,还可提高其碰撞离子率,为调控与改善薄膜的生长结构提供了条件。

3 结 论

1) 在相同电场功率下,双级脉冲电场能够引发靶面粒子的热发射过程,使薄膜沉积速率可达 51 nm/min。

2) 与直流电场制备 TiN 薄膜表面颗粒呈三棱锥结构和高功率脉冲电场制备薄膜表面颗粒呈疏松菜花状结构相比,双级脉冲电场制备薄膜的表面颗粒呈致密的圆胞状结构。

3) 电弧电场制备的薄膜虽具有致密的组织结构,但其表面存在微米级大颗粒,降低了薄膜的表面质量。

4) 不同的电场环境直接影响获得粒子的方式,而获得粒子的不同方式又会直接决定薄膜的生长方式和结构,因此对获得粒子方式的研究具有一定的理论与实际意义。

参考文献 References

- [1] Zhang S H, Wang L, Wang Q M *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2013, 214: 160
- [2] Wang L, Zhang S H, Chen Z *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2012, 258: 3629
- [3] Kim N Y, Son Y, Oh J H *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2000, 128: 156
- [4] Liu Haiyong(刘海永), Zhang Min(张敏), Lin Guoqiang(林国强) *et al.* *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2015, 13: 423
- [5] Du X Y, Gao B, Li Y H *et al.* *Appl Surf Sci*[J], 2020, 511: 653
- [6] Gong Z Y, Chen R F, Li J *et al.* *Int J Electrochem Sci*[J], 2020, 2: 1117
- [7] Zhang S H, Wang L, Wang Q M *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2013, 241: 160
- [8] Wang Tigang(王铁钢), Li Baisong(李柏松), Zhang Jiaojiao(张姣姣) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2578
- [9] Chang Z K, Wan X S, Pei Z L *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2011, 205: 4690
- [10] Du X Y, Gao B, Li Y H *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2020, 812: 140
- [11] Zhang Jun(张钧), Zhao Yanhui(赵彦辉). *Multi-arc Ion Plating Technology and Application*(多弧离子镀技术与应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 132
- [12] Lin J L, Moore J J, Mishra B P *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2009, 517: 5798
- [13] Tong Guoxiang(佟国香), Li Yi(李毅), Wang Feng(王锋) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62: 208 102
- [14] Greczynski G, Mraz S, Hultman L *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2016, 108: 603
- [15] Kouznetsov V, Macak K, Schneider J M *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 1999, 122: 290
- [16] Bobzin K, Brogelmann T, Kruppe N C *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2019, 358: 57
- [17] Wu Z Z, Tian X B, Gong C Z *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2019, 229: 210
- [18] Chou W J, Yu G P, Huang J H. *Surf Coat Tech*[J], 2002, 1: 7
- [19] Alamia J, Bolz S, Sarakinos K. *J Alloy Compd*[J], 2009, 483: 226
- [20] Shen Yongqing(沈永青), Zhang Zhiqing(张志强), Liao Bin(廖斌) *et al.* *Acta Physica Sin*(物理学报)[J], 2020, 69: 108 101
- [21] Yang Chao(杨超), Jiang Bailing(蒋百灵), Wang Di(王迪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3433

- [22] Herring C, Nichols M H. *J Appl Phys*[J], 1949, 21: 185
54(6): 927
- [23] Du X Y, Gao B, Li Y H *et al. J Alloy Compd*[J], 2020, 812: 152 140
[25] Tian Minbo(田民波). *Film Technology and Film Materials* (薄膜技术与薄膜材料)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 132
- [24] Shi Huiying(时惠英), Yang Chao(杨 超), Jiang Bailing(蒋百灵) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, [26] Anders A. *Appl Phys Lett*[J], 2014, 105: 244 104

Effect of Discharge Mode on the Leave-Target Mechanism of Particles and the Microstructure of TiN Films

Yang Chao¹, Hao Juan¹, Jiang Bailing¹, Wang Xu¹, Wang Rong¹, Zhou Kesong²

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

(2. Institute of New Materials, Guangdong Research Institute of Industrial Technology, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The current mainstream deposition technologies of thin film are arc ion plating (AIP) and dc magnetron sputtering (DCMS). The deposited particles of AIP leave target by melt splashing mode, which is easy to cause overheating and surface coarsening of the substrate. The collision sputtering of deposited particles with low sputtering yield of DCMS causes low ionization rate, which easily causes uniform film thickness and loose structure. Above shortcomings reduce the service life of the film and wide promotion of technology. Based on the physical knowledge of gas discharge plasma, a new dual-stage pulsed electric field is used to induce gas micro-arc discharge between the cathodic target and the anodic chamber. The high-density plasma generated by micro arc discharge enhances the bombardment of Ar⁺ and the Joule heat on the target surface. The collision enhanced thermal emission of the deposited particles can be realized, thereby increasing the ionization rate of particles and improving the film structure. The results show that the gas micro-arc discharge induced by dual-stage pulsed electric field exhibits dazzling white light. The surface morphology of the target shows the morphology of polygonal pits and corrugations, which is different from the polygonal pits after sputtering process of deposited particles. It shows that the particles leave target via collision sputtering and thermal emission. At the same time, the TiN film deposited by the dual-stage pulsed electric field has a relatively dense structure, and the deposition rate could reach 51 nm/min, which is significantly improved compare with that deposited by the high power pulsed magnetron sputtering.

Key words: dual-stage pulsed electric field; micro-arc discharge; thermal emission; TiN films

Corresponding author: Yang Chao, Ph. D., Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312812, E-mail: yangch@xaut.edu.cn