

等离子体循环刻蚀镀膜提高锆膜的水气阻隔性

刘际伟¹, 高毅¹, 刘洋²

(1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

(2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

摘要: 为了提高以锆金属镀层封闭聚氨酯泡沫塑料表面对水气的阻隔性, 采用了等离子体循环刻蚀和中频磁控溅射镀膜相结合的方法改变锆膜晶粒的生长模式。结果表明, 等离子体循环刻蚀以后, 锆膜表面的晶粒呈现出非晶化趋势, 无等离子体循环刻蚀时锆膜横截面晶粒的生长方式是法向柱状晶模式, 而刻蚀后薄膜呈现的是一种柱状晶和细小球晶团的混合生长模式。水气阻隔实验表明, 等离子体循环刻蚀的方法可明显提高锆膜的水气阻隔性。等离子体循环刻蚀抑制了锆膜的法向柱状晶生长, 使晶粒更加细化, 膜呈现非晶化趋势, 这是膜致密性、水气阻隔性增加的根本原因。

关键词: 锆膜; 等离子体刻蚀; 非晶化; 水气阻隔

中图分类号: TB37

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1916-05

聚氨酯硬质泡沫塑料以其优异的可成型性、可加工性以及理想的力学性能而得到广泛的使用^[1,2], 其中最为重要的当属飞行体减重方面的应用, 这在当今能源日益紧张的情况下显得尤为重要。但作为多孔的泡沫材料, 聚氨酯化学结构的极性使得其对水气具有较大的吸附性, 并最终引起体积的膨胀^[3,4], 这对于尺寸要求较为严格的装配工况是致命的。以金属镀层封闭聚氨酯泡沫塑料表面, 阻隔外界水气的渗入, 以减弱泡沫体尺寸变化, 是一种良好的途径。金属锆具有极高的化学惰性^[5], 只有王水可以将其腐蚀。本研究选用了金属锆作为镀层的原料。为了进一步增加制备锆膜的致密性, 在制备过程中, 采用等离子体循环刻蚀来改善锆膜的微观结构和晶体形态^[6-8], 并探讨了该种处理方式对提高锆膜致密性的微观机制。

1 实验

以 10 mm×10 mm×1 mm 石英片为基片, 先超声清洗 10 min, 冲洗后再以无水乙醇超声清洗 10 min。随后在 110 °C 烘箱中干燥 1 h, 自然降温后取出, 放入干燥器待用。将洁净的石英片放在工件架卡槽内, 试样放置好后, 试片平面在铅垂方向, 因为等离子体源的正面和溅射靶的正面都在铅垂方向, 这样保证了试片有最大有效处理和有效沉积的面积。

整个镀膜过程示意图如图 1 所示。在制膜过程中,

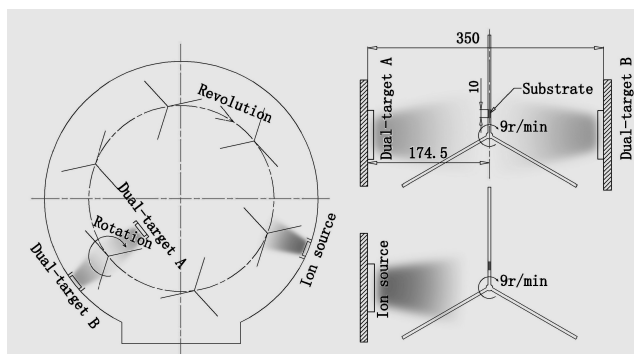


图 1 等离子体循环刻蚀镀膜过程示意图及组件位置结构参数

Fig.1 Schematics and structure positions for the preparation of the ion eroded Zr films

石英基片首先在孪生 Zr 靶 A、B 之间, 通过中频磁控溅射沉积镀膜 1 min。随后工件公转至等离子源处, 利用阳极层离子源产生的 Ar⁺离子刻蚀 1 min, 最后又公转回至孪生 Zr 靶 A、B 之间进行磁控溅射镀膜。将此过程视为镀膜的一个循环, 重复此循环 30 次。镀膜过程中, 离子源功率 500 W, 工件的自转速度 9 r/min; 中频磁控溅射本底真空 5×10⁻⁴ Pa, 溅射电流 18 A。溅射靶、基片、工件架以及离子源之间的位置关系分别如图 1 所示。

收稿日期: 2017-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(11505145)

作者简介: 刘际伟, 男, 1965 年生, 硕士, 教授, 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900, 电话: 0816-2484327, E-mail: jiwei2196@163.com

制备锆膜前，等离子体首先预刻蚀基片 2 min，对基片进行在线等离子体清洗，增加基片的表面粗糙度，以提高膜/基界面结合强度。为了进一步讨论温度对制备锆膜性能影响的规律，在 3 种温度：室温（25 ℃）、200、300 ℃ 状态下分别进行了镀膜实验。待试样自然降温至室温后再取出，采用扫描电镜（SEM）、原子力显微镜（AFM）和 X 射线衍射（XRD）分别对其表面形貌、横截面形貌和物相结构进行分析。

在锆膜水气阻隔性测试中，利用测试薄膜将环境分隔为 2 个窗，一边是 100%RH 湿度环境，由吸水海绵提供，一边是恒速输入的干燥氮气（称为载气）。高湿窗从薄膜正面透过的水气经载气输送流经红外感应头，红外感应头随时监测水气的浓度。当一定时间内

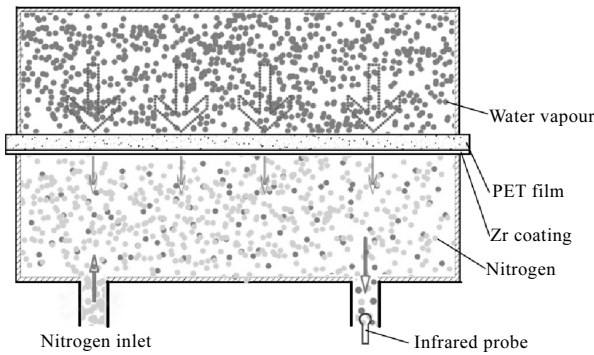


图 2 薄膜水气透过率测试原理图

Fig.2 Schematics for the test of the water vapour permeation behavior of the prepared Zr film

浓度变化小于设定值后，即认为薄膜透过性达到平衡，由此得出薄膜的水气透过率，如图 2 所示。

2 结果及讨论

2.1 室温下等离子体刻蚀对锆膜表面及横截面形态的影响

图 3 为室温下等离子体循环刻蚀和无等离子体刻蚀状态下获得的锆膜表面、横截面的 SEM 形貌。可以清晰观察到无等离子体刻蚀时，锆镀层是由颗粒分明的晶粒堆砌而成，晶粒尺寸约为 100 nm，晶粒形貌完整，边缘轮廓分明。当等离子体循环刻蚀后，之前颗粒分明的晶粒堆砌现象消失了，取而代之的是表面凹凸不平的类非晶化现象，晶体的生长趋势在一定程度上受到抑制。通过对比观察图 3b、3d 的横截面 SEM 形貌可发现，无等离子体循环刻蚀时，薄膜晶粒的生长方式是法向的柱状晶模式，而有等离子体刻蚀时，薄膜的生长方式是一种柱状晶和细小球晶团的混合生长模式。由于薄膜的阻隔主要是阻隔法线方向的气体渗透，因此比较理想的晶体生长方式应当是横晶生长模式，虽然实验中并没有观察到这种模式的晶体生长，但可以推测这种混晶生长模式仍然会比柱状晶的要好，这将在后面的分析中通过气体渗透性测试予以验证。

2.2 温度效应在等离子体刻蚀时对锆膜表面及横截面形态的影响

晶体的生长与温度有密切的关系^[9]，本实验研究了不同温度下薄膜微观结构的变化特点。图 4 为 200、

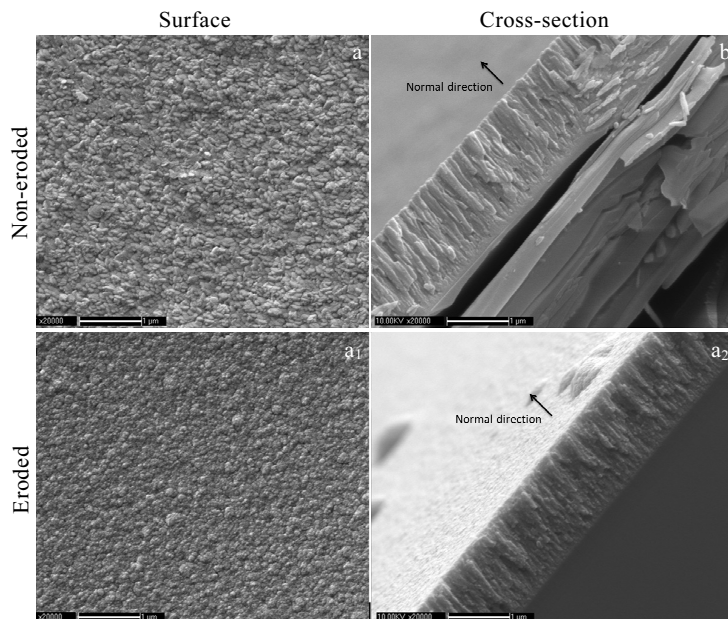


图 3 室温下，无等离子体循环刻蚀和等离子体刻蚀状态下的锆膜表面、横截面的 SEM 形貌

Fig.3 Surface and cross-sectional SEM images of the non-eroded and ion eroded Zr film at room temperature

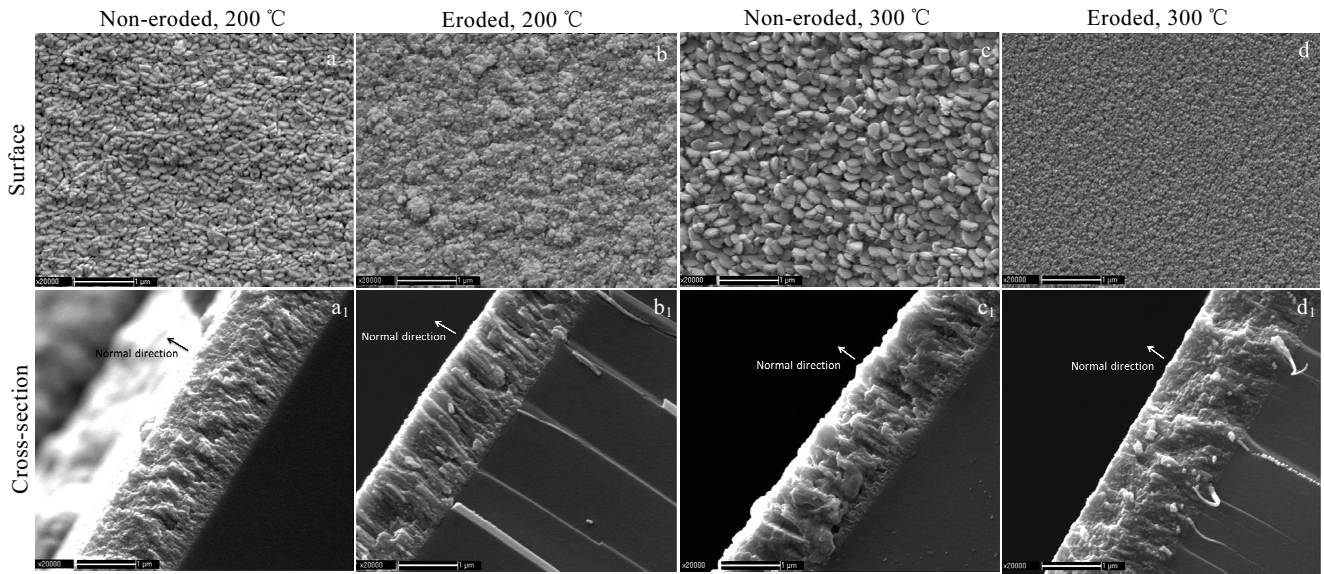


图 4 200、300 °C 条件下有/无等离子体循环刻蚀时锆膜的表面及横截面 SEM 形貌

Fig.4 Surface and cross-sectional SEM images of the non-eroded and ion eroded Zr film at 200 and 300 °C

300 °C 条件下有/无等离子体循环刻蚀时锆膜横截面和表面 SEM 形貌。从图 4 中可以明显观察到，在无等离子体刻蚀条件下，随着温度上升，锆膜表面晶粒尺寸明显长大，致使晶粒从纺锤形向薄片形演变（图 4a 到 4c 的演变）；而其剖面的形貌，则随着温度的上升，断裂表面更加参差不齐，但其柱状晶法向生长方式依然没有发生改变，这与吉宏林等人利用直流磁控溅射得到的纯锆膜有着几乎一样的微观形态^[10]。在等离子体刻蚀状态下，锆膜的表面状态发生了非常大的变化。在 200 °C 时，表面形貌特点与常温沉积下相比无太大的变化，依然是细小的球晶相互抱团形成小球晶团（如

图 4b 所示），但温度达到 300 °C 后，小晶球团几乎完全消失，取而代之的是分布十分均匀的细化球晶（如图 4d 所示）；在断面形貌上，随着温度的上升，柱状晶的法向生长模式逐渐减少直至完全消失（图 4d），取而代之的是细小球晶团的生长模式。以上这种薄膜中晶体的变化趋势与华南理工大学的刘兰兰等人在制备 AlN 反应膜中的情形非常类似^[11]。

为了定量描述等离子体刻蚀对锆膜表面粗糙度的影响，利用 AFM 手段观察了不同制备条件下锆膜的表面粗糙度，如图 5 所示。图 6 为图 5 中锆膜表面平均粗糙度 R_a 与沉积温度的关系。从图 6 可以看出，在

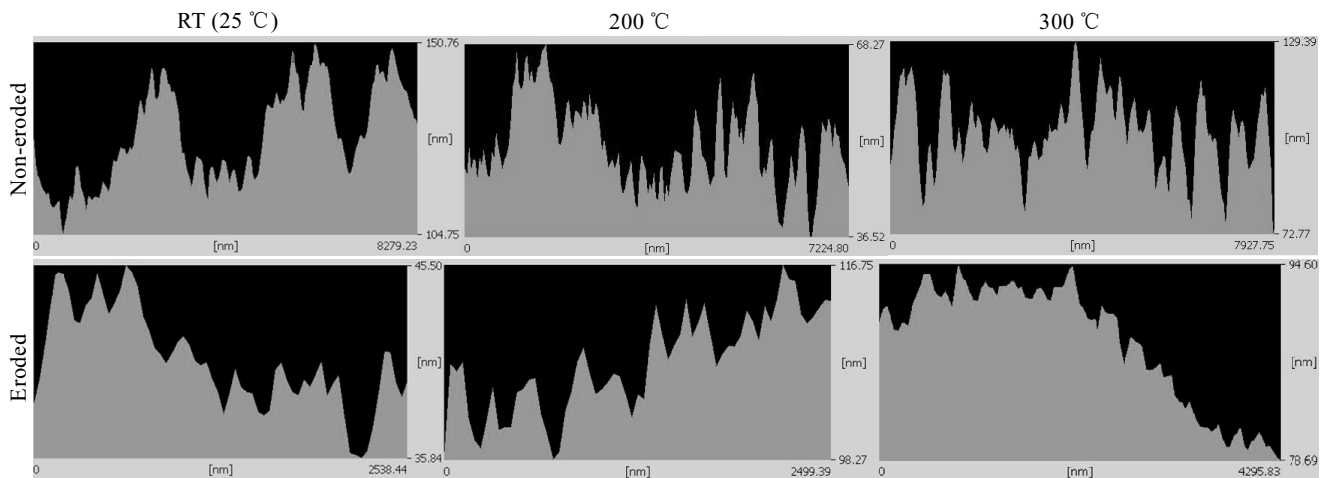


图 5 不同温度下有/无等离子体刻蚀时锆膜表面粗糙度的形貌

Fig.5 Comparative graphs of surface roughness of the non-eroded and ion eroded Zr film at room temperature, 200 and 300 °C

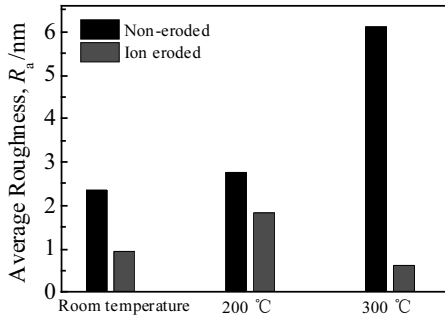


图 6 锆膜表面平均粗糙度与沉积温度的关系

Fig.6 Comparative graphs of the average roughness of the non-eroded and ion eroded Zr film at room temperature, 200 and 300 °C

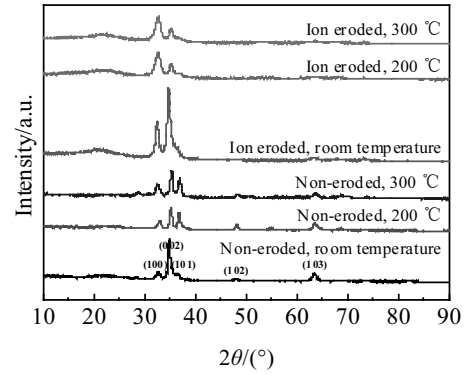


图 7 不同条件下锆膜的 X 射线衍射图谱

Fig.7 X-ray diffraction patterns of the non-eroded and ion eroded Zr film at room temperature, 200 and 300 °C

无等离子体循环刻蚀时，制膜时温度越高，锆膜的平均粗糙度越大；在有等离子体参与时，随着温度的升高，锆膜平均粗糙度首先增大，但温升至 300 °C 时，表面粗糙度迅速降低。以上规律与图 4 中观察到的锆膜表面形貌变化趋势吻合。对这种现象的解释为：在常温下，离子源的轰击导致了结晶趋势的明显减弱(相对于无离子源轰击时)，从正面看，膜层是细小的球晶无规堆砌而成；当温度上升至 200 °C 时，球晶团的尺寸明显增大，这是由于温度的上升有利于晶体的生长所致；但当温度升至 300 °C 以后，尽管温度提高有利于晶粒的生长，但此时的温度已经赋予沉积粒子足够的迁移能，同时又有离子源的能量供给，于是出现了球晶团尺寸明显的缩小，由于具有足够的迁移能量，高处小球晶团滑向低洼处，导致了非常平整的表面。

2.3 不同温度下等离子体循环刻蚀对锆膜晶体结构的影响

从图 7 的不同条件下锆膜的 XRD 图谱可以看出，本实验所用的 Zr 为密排六方结构。在无等离子体刻蚀条件下，锆膜的衍射峰清晰分明，表明镀膜过程中锆膜的结晶性较好；等离子体循环刻蚀镀膜以后，部分衍射峰强度明显减弱，且随着温度的升高，衍射峰强度减弱趋势更加明显，特别是 40°~90° 之间的衍射峰几乎完全消失，30°~40° 之间的衍射峰强度也明显减弱，且宽化明显。导致这一现象的原因在于等离子体循环刻蚀使得晶粒的生长受到抑制，破坏了其晶体结构的完整性，出现了非晶化的趋势。XRD 图谱的分析结论也印证了扫描电镜下所观察到的变化规律。

2.4 不同制备条件下锆膜对水气阻隔性的分析

薄膜的水气透过率能从另一个层面反映了薄膜的致密性。在前面的锆膜横截面形貌分析中，可观察到

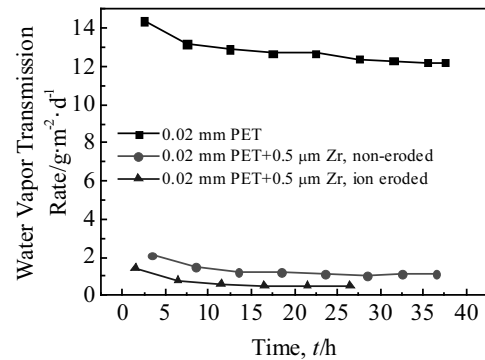


图 8 不同状态下 PET 及 PET/Zr 复合薄膜水气透过率测试结果

Fig.8 Water vapor transmission rate for the pure PET and PET/Zr with and without ion erosion

薄膜生长方式有法向柱状晶的生长方式和小球晶团生长方式，等离子体循环刻蚀后锆膜的致密性好，并且推断小球晶团生长方式对气体的阻隔性能较法向柱状晶生长方式更好。为了验证这种推断，进一步对锆膜的水气阻隔性进行了测试。图 8 是厚度 0.02 mm 的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、无等离子体刻蚀时的 PET/Zr 复合薄膜和有等离子体刻蚀时的 PET/Zr 复合薄膜的 100% RH 水气透过率测试结果。从图 8 可以看出，所有实验条件下的锆镀层对水气的阻隔性相对于纯 PET 膜，都有大幅度的提升；在相同的膜厚条件下，有等离子体循环刻蚀的膜样品明显提高了薄膜的水气阻隔性，复合薄膜的水气透过率降到原来的 50%。由此，水气阻隔实验结论印证了对 SEM 横截面形貌特点的推断：等离子体循环刻蚀抑制了锆膜的法向柱状晶生长，取而代之的小球晶团/柱状晶混合生长，提高了膜的致密性。

3 结 论

1) 在中频磁控溅射镀膜过程中, 无等离子体循环刻蚀时, 锆膜层以一种明显的法向柱状晶结构模式生长, 且随着温度的升高, 晶体颗粒逐渐增大。

2) 有等离子体循环刻蚀时, 膜层的法向柱状晶生长模式逐渐被抑制, 表现为法向柱状晶逐渐被小球晶团取而代之。

3) 在等离子体刻蚀的基础上, 提高镀膜时的温度可进一步提高膜的致密性。

4) 正是由于等离子体刻蚀下锆膜这种一定程度的非晶化、细化趋势提高了锆膜的水气阻隔性。

参考文献 References

- [1] Yakushin V, Bel'kova L, Sevastyanova I. *Mechanics of Composite Materials*[J], 2012, 48: 579
- [2] Yakushin V, Stirna U, Bel'kova L et al. *Mechanics of Composite Materials*[J], 2011, 46: 679
- [3] Zhao Qiaoguang(赵巧光). *Science Innovation and Application* (科技创新与应用)[J], 2015, 2: 152
- [4] Yang Jianbin(杨建斌), Zhang Wenrui(张文瑞). *Polyurethane Industry*(聚氨酯工业)[J], 2009, 24: 9
- [5] Luo Xixi(罗西希), Yao Zhengjun(姚正军), Wei Dongbo(魏东博) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(3): 676
- [6] Kupfer H, Wolf G K. *Nucl Instrum Meth B*[J], 2000, 166-167: 722
- [7] Seong J W, Kim K W, Beag Y W et al. *Thin Solid Films*[J], 2005, 476: 386
- [8] Bertrand P, Lambert P, Travaly Y. *Nucl Instrum Meth B*[J], 1997, 131: 71
- [9] Zheng Z H, Fan P, Liang G X et al. *J Alloy Compd*[J], 2015, 619: 676
- [10] Ji Honglin(吉宏林), Chu Chenglin(储成林), Wang Rumeng(王如萌) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 295
- [11] Liu Lanlan(刘兰兰), Lin Songsheng(林松盛), Zeng Dechang(曾德长) et al. *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2012, 25: 42

Improvement of Water Vapor Barrier Property of Zirconium Film by Plasma Cyclic Etching Coating

Liu Jiwei¹, Gao Yi¹, Liu Yang²

(1. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to improve the water vapor barrier property of the zirconium film adhered to the rigid polyurethane foam plastics, a method of combining the plasma cycle etching with the middle frequency magnetron sputtering technique was proposed to change the growth mode of zirconium crystal grains. The results show that the grains on the surface of the zirconium film exhibit a non-crystallization tendency after plasma cycle etching. A normal columnar crystal is found in the cross-sectional morphology of the non-etched sample, but a hybrid of columnar crystals and small groups of spherulites is observed in the etched sample. The water vapor barrier properties of zirconium films can be improved by the ion source cyclic etching. The normal columnar crystal growth of the zirconium film is inhibited by cyclic etching, refining the crystal grains, and the film shows a tendency of amorphization, which is considered to be the fundamental reason for the increase in film compactness and the improvement of the water vapor barrier property.

Key words: zirconium film; plasma etching; amorphization; water vapor barrier

Corresponding author: Liu Yang, Ph. D., Lecturer, School of National Defence Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, P. R. China, Tel: 0086-816-6089885, E-mail: liuyang_benjamin@126.com