

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0203- 04

网状阴极法在碳钢表面沉积钽薄膜^①

窦瑞芬¹, 田林海^{1, 2}, 潘俊德¹, 贺琦¹

(1. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024; 2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710074)

[摘 要] 介绍了一种新型的在钢铁基体上制备钽薄膜的方法。该方法用网状钽片作阴极, 它既是放电气体的离解源, 又是沉积钽膜的钽离子供给源, 其设备简单、价格低廉。实验中发现, 在各个参数配比合适的条件下, 可制备出结构为 bcc(体心立方)和 tetragonal(四方晶系)的钽薄膜。薄膜较致密且均匀, 与基体的结合好。同时分析了在最佳工艺参数条件下合成钽膜的组织结构、表面和断面形貌、结合力等。

[关键词] 网状阴极溅射; 空心阴极效应; 钽薄膜

[中图分类号] TG 115. 221. 5; TG 174. 442

[文献标识码] A

钽作为难熔金属(熔点为 2 996 ℃), 具有熔点高、硬度大、强度高的特点, 所以钽及其合金常被用来制作抗热震、摩擦小的超硬切削工具和高温结构材料^[1]。钽又是一种优良的抗腐蚀金属, 在室温条件下能抵御除氢氟酸以外的一切无机酸(包括王水)的侵蚀, 且氢氟酸对钽的腐蚀也非常缓慢, 因此, 钽又常被用来制造多种高级的耐酸设备和在腐蚀介质环境下的热交换器、加热器等设备^[2]。另外, 钽的优良导电导热性能, 使钽在电子学、X 射线、光学以及半导体介质材料中作扩散障碍薄膜方面有重要的应用价值^[3]。近年来, 钽的一些其它性能也得到开发和研究。如: 钽的生物相溶性、抗腐蚀能力和高纯度等综合性能使之成为理想的医疗材料^[4]。为了利用钽的耐腐蚀、耐磨及高硬度等机械学方面的性能, 在其制备方法上, 国内外主要采用溅射镀膜等方法。这方面, Lee^[5]等人在钽膜的结构、成分及耐磨、耐蚀性等方面得出了一些有意义的结果。作者主要介绍通过网状阴极溅射的方法在碳钢表面制备钽薄膜, 并对最佳工艺参数下合成的钽薄膜的组织、成分、结合力等进行分析与讨论。

1 实验方法与测试方法

钽膜是在自制的钟罩式网状阴极辉光放电炉内制备的, 其原理如图 1 所示, 即在真空室内设置由金属钽制成的网状阴极, 钽片之间保持一定的距离以形成空心阴极效应, 它既是放电气体的离解源、

又是金属元素的溅射源, 由它溅射出的大量活性钽离子、原子或原子团在基体负偏压的吸引下加速到达基体表面形成钽的渗镀层。

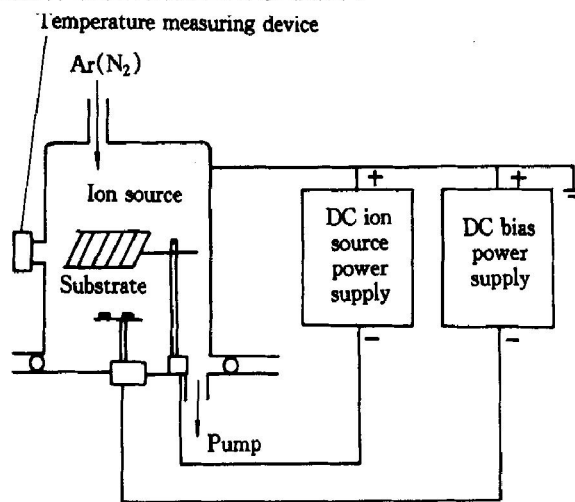


图 1 网状阴极法沉积钽薄膜示意图

Fig. 1 Sketch map of depositing Ta film by a net-shape cathode sputter

为了探索 Ta 薄膜的机械性能, 采用 20[#] 钢为基体。试样尺寸均为 $d 12 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱形。溅射用的钽片纯度为 99. 99%, 氩气的纯度为 99. 99%。

试样经打磨抛光后, 放入丙酮溶液中超声清洗 10 min, 然后作为阴极放置于真空室内样品台上, 抽真空到极限真空度, 再冲入 Ar 气, 用离子溅射清洗 10 min, 工艺参数见表 1。钽膜的成分分析和表面形貌是在 KYKY AMARY 1000-B 型 SEM 上进行的。膜的组织结构是在 Y-4Q 型 X 射线衍射仪

① [基金项目] 山西省青年基金资助项目(991020)

[收稿日期] 2001- 06- 18; [修订日期] 2001- 07- 09

[作者简介] 窦瑞芬(1974-), 女, 硕士研究生。

进行的,结合力的检测则在 WS-92 划痕仪上进行。

2 结果及讨论

2.1 钽膜相结构及其成分分析

本实验选用工艺参数如下表 1 所示。

表 1 网状阴极溅射法在 20[#] 钢基体上合成 Ta 薄膜的最佳实验参数

Table 1 Optimal technological parameters of preparing Ta film in 20[#] steel substrate

Experimental parameter	Parameter value
Voltage of source pole	750 V
Temperature of substrate	600~ 800 °C
Pressure of gas	30~ 40 Pa
Substrate bias	300~ 400 V
Depositing time	2~ 3 h
Distance between poles	15~ 30 mm

对最佳参数范围下沉积钽膜的 20[#] 钢试样作 X 射线衍射结构分析,结果如图 2 所示。与标准谱图对照,我们发现(110), (211)依次为体心立方晶 α -Ta 的 2 个晶面的最强峰。图中还出现了四方晶 β -Ta 的 3 个晶面的峰值,它们分别为(102), (311)和(313)。Lee^[6] 等人认为沉积膜的条件,如杂质含量、表面预处理状态、基体偏压、基体类型等会严重影响 α -Ta 和 β -Ta 的生成。Westwood^[7] 认为 β -Ta 是一种杂质稳定相,当钽涂层中 O 和 N 杂质原子的浓度超过其极限溶解度时,由于 β -Ta 中可溶解大量的杂质原子,钽就主要以 β -Ta 相存在,而抗氧化性强的基体有助于 α -Ta 的形核。实验中所选用的基体材料为普通碳钢,抗氧化性不很强,但用本方法在合成钽薄膜时,基体温度较高(高于

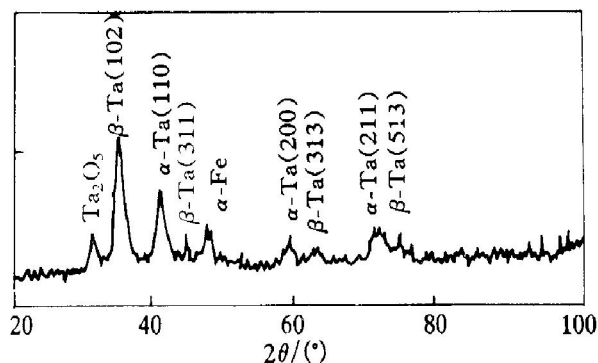


图 2 20[#] 钢上沉积 Ta 薄膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of deposited Ta film in 20[#] steel substrate

600 °C), 而且有辉光放电溅射现象,使基体中的杂质原子会发生反向逸出,而基体中杂质原子浓度降低有利于 α -Ta 的生成。因此我们得到了 α -Ta 和 β -Ta 两相共存的钽薄膜。

2.2 Ta 膜的表面形貌和断口形貌

图 3(a), (b) 为 20[#] 钢上沉积钽薄膜的表面和断口形貌 SEM 图。由图可知,膜的连续性好,晶粒为非常细小的球状且分布均匀。膜层呈现出清晰的颗粒状结晶态,整个区域形核数目多,在基体上覆盖了较厚的一层 Ta 薄膜。形核后钽晶粒直径长大到约 5~ 10 μm ,个别较大的晶粒直径可达 10~ 20 μm 。沉积速率平均为 0.95 $\mu\text{m}/\text{min}$,晶粒生长无一定取向,随机地分布在整個基体上,大部分呈圆形、还有一小部分呈椭圆形。从断口形貌看,膜层在靠近基体方向略呈扁柱状生长,沉积层有细小的解理花样,但又存在一些韧窝。说明该膜虽为脆性断裂,但又表现出一些韧性。

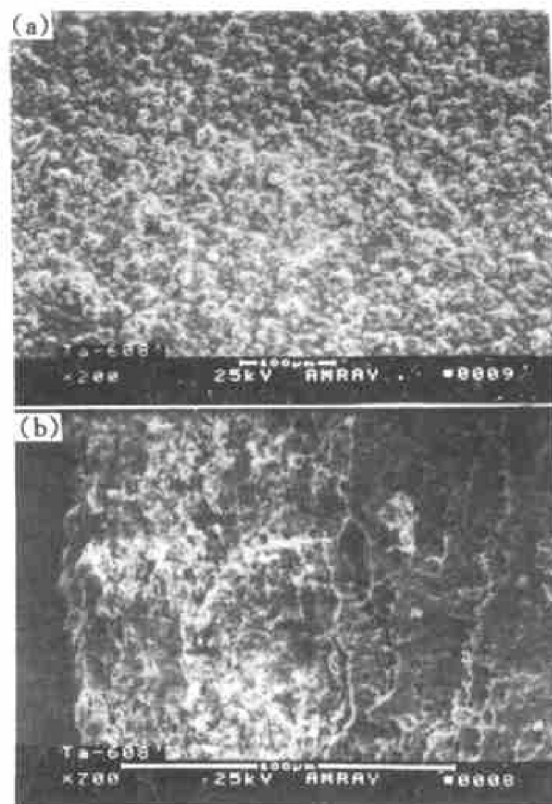


图 3 20[#] 钢沉积 Ta 薄膜的表面和断口形貌

Fig. 3 Surface and fracture morphologies of deposited Ta film in 20[#] steel substrate

2.3 沉积钽后的元素浓度分布曲线

对表 1 参数下在 20[#] 钢基体上合成的 Ta 膜由表及里进行成分测定,图 4 显示出铁、钽从沉积试样表面到内部的浓度分布曲线。试样表面钽的含量达到 100%。从表及里钽的浓度缓慢降低,在结合

界面浓度迅速下降。钽从基体表面向其内部扩散的同时, 基体中的铁原子也向沉积层中扩散, 在基体结合面形成成分良好过渡的微扩散层, 这对促进薄膜和基体的结合起到了很大的作用。且薄膜的断口形貌也证实了薄膜与基体的结合存在中间层(即微扩散层)。

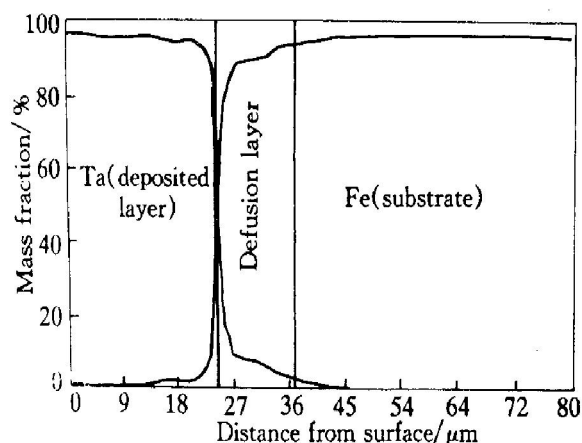


图 4 沉积 Ta 薄膜后元素的浓度分布曲线

Fig. 4 Distribution curve of Ta and Fe concentration after depositing Ta film

2.4 薄膜的结合力测试

评定薄膜质量的参数很多, 而薄膜与基体结合的好坏是其最重要的参数之一^[8]。因为作结构材料使用的薄膜必将承受一定的载荷, 薄膜与基体间良好的附着力是必不可少的。目前用划痕法测定薄膜的结合强度还没有确定的标准, 但其结果可定性说明膜基体系结合的好坏, 我们也发现实验测试的结果是比较理想的。

图 5、6 所示分别为所测试的 Ta 薄膜的划痕力和显微形貌。划痕实验中选取的参数为加载速度为 50 N/min, 划痕速度为 2 mm/min, 终止载荷为 100 N, 划痕长度为 4 mm。所使用的压头属于 120 °圆锥形, 顶头为半径 200 μm 的金刚石型压头。在划痕过程中, 载荷逐渐增加, 直到膜破裂为止。膜受垂直力 F_y 和一个平行于膜的横向摩擦力 F_x 的作用。水平摩擦力可因为膜的变形及破裂而出现波动。当压头划过薄膜时, 随着载荷的增大薄膜出现微裂纹的萌生和扩展, 反应在声发射装置上使声音信号强度增加。声音信号陡增所对应的载荷为临界载荷。临界载荷 L_c 是划痕法测量膜层与基体结合力的有力判据。尽管 L_c 受很多因素(如基体塑性、硬度、摩擦力、内应力、涂层厚度等)的影响, 目前还是被普遍采用, 可以定性说明膜与基体的结合力的好坏。从图 5 可以看出 20# 钢基体上镀制 Ta 膜的临界载荷 L_c 大约为 30 N。图 6 是载荷小于临界

载荷 L_c 时局部划痕显微形貌照片, 从照片上可以明显地看到, 在此载荷下裂纹的产生和薄膜剥落现象并不严重, 由此我们推断薄膜与基体的结合较好。

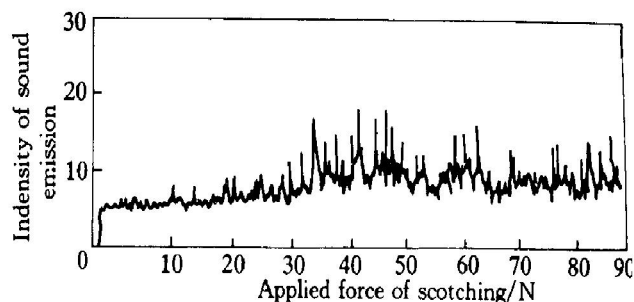


图 5 Ta 薄膜划痕加载载荷—声发射信号强度曲线

Fig. 5 Curve of load—sound signal during scotching of Ta film

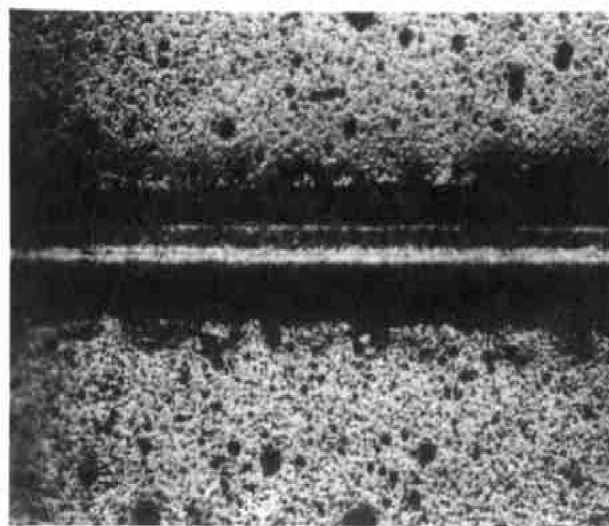


图 6 Ta 薄膜划痕显微形貌(×100)

Fig. 6 Micromorphology of scotch of Ta film

3 结论

利用网状阴极法, 可在碳钢表面成功地合成钽薄膜。钽以 α -Ta 和 β -Ta 两相共存。薄膜元素 Ta, Fe 等由表及里分布均匀。膜与基体形成良好的冶金结合层, 极大地提高了膜基的结合强度。该方法所使用的设备简单、操作方便。为钽薄膜作为结构材料的使用提供了一种新的途径。

[REFERENCES]

- [1] Youngkwon K, Chongmu L, Jaegab L. Effects of processing variables on the mechanical properties of Ta/TaN multiplayer coatings [J]. Materials Science and Engineering, 2000, B(75): 17–23.
- [2] QU Na'rqin(屈乃琴). 钽铌及其合金的应用 [J]. The Rare Metal and Hard Metal Alloy(稀有金属与硬质合

- 金), 1998, 2(133): 48– 52.
- [3] Hoogeveen R, Moske N, Geisler H, et al. Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and Ta/CU multilayers [J]. Thin Solid Films, 1996, 275: 203– 206.
- [4] LIU Shi-you(刘世友). 钽在高新技术中的应用 [J]. The Rare Metal and Hard Metal Alloy(稀有金属与硬质合金), 1998, 2(133): 56– 57, 26.
- [5] Lee S L, Windover D. Phase, residual stress, and texture in triode-sputtered tantalum coatings on steel [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108– 109: 65– 72.
- [6] Lee S L, Cipollo M, Windover D, et al. Analysis of magnetron-sputtered tantalum coatings versus electrochemically deposited tantalum from molten [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120– 121: 44– 52.
- [7] Westwood W D, Boynton R J, Wilcox P S. Effect of argon pressure on the properties of sputtered tantalum films [J]. Thin Solid Films, 1973, 16(1): 1– 25.
- [8] Andersen P, Moske M, Dyrbye K, et al. Stress formation and relaxation in amorphous Ta-Cr films [J]. Thin Solid Films, 1999, 340: 205– 209.

Ta film synthesized in carbon steel substrate by net-shape cathode sputtering method

DOU Ru-fen¹, TIAN Lin-hai^{1, 2}, PAN Jun-de¹, HE Qi¹

(1. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024, P. R. China;

2. School of Materials Science and Technology, Xi'an Jiaotong University,

Xi'an 710074, P. R. China)

[Abstract] A new method, which synthesizes tantalum film by a net-shape sputtering cathode, has been introduced. By analyzing the structure, the surface and rupture morphology, and the adhesion strength of synthesized Ta thin film using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), it was found that bcc α -Ta and tetragonal β -Ta film of tantalum are formed in 20# steel. Meanwhile, there is the formation of alloy layer between Ta film and steel substrate, which improves the adhesion strength of Ta film. The study manifests that the net-shape cathode sputtering device possesses many advantages and can be used for synthesizing the optimum quality film of tantalum.

[Key words] net-shape cathode sputter; effect of hollow cathode; tantalum thin film

(编辑 朱忠国)