

# 直流磁过滤电弧源沉积氧化铝薄膜的研究

弥谦, 王昆, 刘哲

(西安工业大学 陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 西安 710032)

**[摘要]** 采用直流磁过滤电弧源技术,在 K9 玻璃基底上制备氧化铝薄膜,研究了沉积时的氧气分量和阴极靶电流对薄膜折射率、沉积速率、消光系数和表面粗糙度的影响。结果表明:薄膜折射率、沉积速率和消光系数均随着氧气分量的增加而降低,随着阴极靶电流的升高而增加;薄膜表面粗糙度则随氧气分量或阴极靶电流的增加,呈先减小、后增大的趋势。分析认为,主要是因为随着氧气分量和阴极靶电流的变化,基底表面铝原子和氧气的比例发生了改变,进而影响到薄膜的相关性能。

**[关键词]** 电弧源;磁过滤;氧化铝薄膜;氧气分量;阴极靶电流

**[中图分类号]** TG174.444; O484.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-3660(2013)01-0078-03

## Alumina Oxide Thin Film Prepared by DC Magnetic Filtered Arc Source Deposition Technology

MI Qian, WANG Kun, LIU Zhe

(Shaanxi Province Thin Film Technology and Optical Test Open Key Laboratory,  
Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

**[Abstract]** Alumina oxide thin film was fabricated on K9 glass by DC magnetic filtered arc source technology and the influence of the oxygen component and cathode target current on films' refractive index, deposition rate, extinction coefficient and surface roughness was researched. The results of experiment show that the films' refractive index, the deposition rate and the extinction coefficient decreases with the increase of the oxygen component, but increases with the rise of the cathode target current; The surface roughness are reduced initially, but increased after. And the main reason is that the proportion of the aluminum atoms and oxygen on the surface of substrate is changed by the change of the oxygen component and the cathode target current, related to the performance of the film.

**[Key words]** arc source; magnetic filter; alumina oxide films; oxygen component; cathode target current

氧化铝薄膜是一种常用的中等折射率光学薄膜材料,在可见和近红外波段范围内均具有较高的透射率,加之其具有化学稳定性、热稳定性、绝缘性良好,耐磨损,抗腐蚀,热导率高以及抗激光损伤阈值较高的特点,被广泛应用于光学、机械及微电子等领域<sup>[1-2]</sup>。氧化铝薄膜主要的物理气相制备方法有热蒸发技术和反应磁控溅射技术<sup>[3]</sup>。传统真空蒸镀技术制备薄膜存在的问题是,沉积粒子能量低(0.1~0.3 eV),沉积层致密度不够,为多孔的柱状结构。电弧源离子镀技术是将电弧蒸发出来的靶材粒子电离,经过电场和磁场的作用沉积在基底上。真空阴极电弧源具有高离化率、高沉积速率、高离子能量的特点,可大幅度改善膜的组织结构和力学性能。目前,电弧离子镀技术已经广泛应用于机械加工、表面装饰、高温防护等领域<sup>[4-11]</sup>。

在电弧离子镀的基础上增加磁过滤技术,可使传统电弧源薄膜制备中的宏观颗粒问题得到很好的解决<sup>[12]</sup>。文中采用直流磁过滤电弧源技术沉积氧化铝薄膜。

## 1 实验

### 1.1 薄膜沉积原理

采用 УВНИПА-1-001 型硬质镀膜机,在直径为 20 mm 的 K9 玻璃基底上沉积氧化铝薄膜,靶材选用纯铝靶。如图 1 所示,从阴极靶材表面发射的靶材粒子束经过磁过滤系统后,铝离子在磁场的偏转作用下产生 90°左右的偏转,而铝原子、中性颗粒等不受洛伦兹力的作用,将不发生偏转,沉积于真空室壁上,进而宏观颗粒得到去除,最终到达基底附近的铝离子与氧气反

应生成氧化铝,并沉积在基底上形成薄膜。

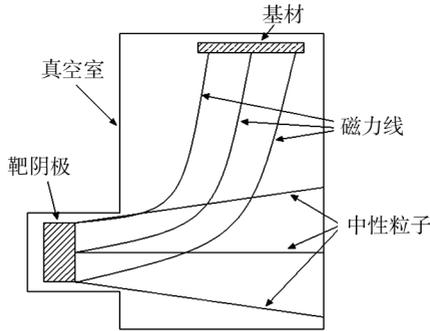


图 1 直流磁过滤电弧源镀膜设备的基本原理

Fig. 1 Schematic diagram of DC magnetic filtered arc source

## 1.2 实验方案

采用单一变量法,固定本底真空度  $5 \times 10^{-3}$  Pa、靶基距 440 mm、总气体流量 100 mL/min (标准状态) 等基本工艺参数不变,主要研究氧气分量和阴极靶电流对所制备氧化铝薄膜折射率、沉积速率、消光系数和表面粗糙度的影响。由于靶电流调整模块采用离散的取值方式,加之当靶电流取较大幅值时,对阴极靶材的冷却不足,因此选取靶电流分别为 55, 75, 90, 110 A 进行研究。具体实验参数及方案见表 1。

表 1 实验参数及方案

Tab. 1 Experimental parameters and solutions

编号	沉积时间/min	靶电流/A	氧气分量/%
A1	30	90	12
A2	30	90	21
A3	30	90	32
A4	30	90	41
A5	30	90	51
A6	30	90	59
A7	30	90	67
B1	15	55	32
B2	15	75	32
B3	15	90	32
B4	15	110	32

注:氧气分量为氧气流量占总气体流量的百分比。

## 1.3 测试

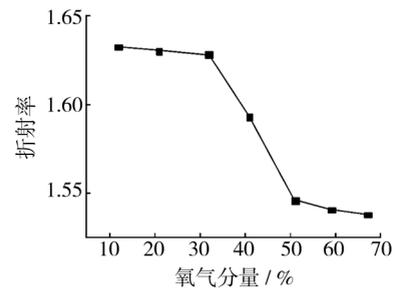
用美国 J. A. Woollam 公司生产的 M-2000UI 型宽光谱变角度椭偏仪进行测试,获取薄膜的光学常数。采用英国 Taylor Hobson 公司生产的 Taylor Surf CCI2000 非接触式表面测量仪对薄膜的表面粗糙度进行测定。

## 2 结果及分析

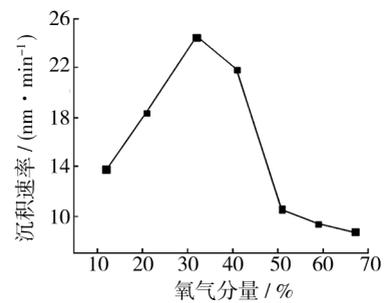
### 2.1 氧气分量对氧化铝薄膜特性的影响

由图 2a (图中折射率为  $\lambda = 550$  nm 时测得) 可见,随着氧气分量的增加,氧化铝薄膜的折射率呈减小的

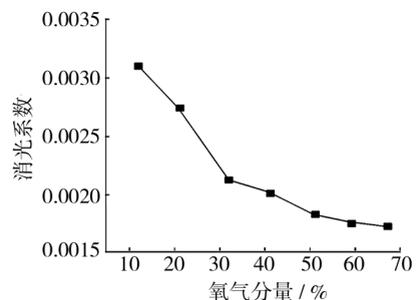
趋势。由图 2b 可见,当氧气分量大于 32% 时,随着氧气分量的增加,薄膜沉积速率呈减小的趋势。由图 2c (图中消光系数为  $\lambda = 550$  nm 时测得) 可见,随着氧气分量的增加,氧化铝薄膜的消光系数呈逐渐减小的趋势,并且当氧气分量较小时,薄膜的吸收较大,消光系数大。由图 2d 可见,随着氧气分量的增加,表面粗糙度呈先减小、后增加的趋势,在氧气分量为 32% 时有最小值 0.93 nm。



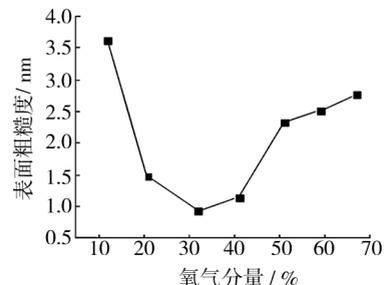
a 折射率



b 沉积速率



c 消光系数



d 表面粗糙度

图 2 氧化铝薄膜特性随氧气分量的变化

Fig. 2 Changes of properties of alumina oxide thin film under different oxygen component cases

在沉积过程中,随着氧气分量的增加,氧化铝薄膜中氧元素与铝元素所占的比例会发生变化,进而使薄

膜的相关特性发生变化。一般认为,原子序数大的元素含量增加时,薄膜的折射率会相应增加,反之则会降低<sup>[13]</sup>,因此图2a中,薄膜氧元素含量的增加使得折射率减小。图2b中,氧气分量为12%这一较小值时,阴极靶材放电出现不稳定现象,进而对薄膜沉积速率产生很大的影响,因此沉积速率较低;当氧气分量大于32%后,随着氧气分量的增加,铝离子在磁偏转过程中被氧化生成氧化铝,不再受洛伦兹力作用,氧化铝沿直线运动沉积于真空室壁上,因此薄膜沉积速率呈减小趋势。分析可见,在沉积薄膜时,需选择适当的氧气分量,薄膜的平均沉积速率最高可达24.49 nm/min。图2c中,随着氧气分量的增加,由于铝离子和氧气的反应越加充分,薄膜中铝元素的含量相应降低,因此薄膜的吸收产生了减小的趋势,消光系数减小。此外,当氧气分量较高时,铝离子向基底运动过程中的碰撞几率较大,使得到达基底表面的铝离子密度和能量都较低,并且薄膜中铝元素和氧元素二者的比例趋于稳定,因此折射率、沉积速率和消光系数出现了较大幅度的降低,并且逐渐趋于一定值。图2d中,当氧气分量恰当时,基片表面铝元素和氧元素的反应充分,因此薄膜均匀、致密,粗糙度较小,表面形貌较好;氧气分量较大时,由于到达基底表面的铝离子的密度和能量都降低,因此膜层表面颗粒大小不均匀,粗糙度增加。

## 2.2 阴极靶电流对氧化铝薄膜特性的影响

从图3可见,随着阴极靶电流的增加,薄膜折射率略微增加,沉积速率显著增加,消光系数递增,表面粗糙度则是先逐渐降低,后出现增加趋势。

气氛中的金属正离子来源于阴极靶面弧斑燃烧产生的等离子体流,其流量与阴极靶电流大小有关,而这种金属正离子源提供了整个气氛中所有粒子的起始能量,因此阴极靶电流的大小不仅影响气氛中金属正离子的密度,而且影响气氛中离子的起始能量<sup>[14]</sup>。随着阴极靶电流的增加,电弧源产生的铝离子密度提高,铝离子与氧气的反应将不够充分,所生成氧化铝薄膜中铝元素的含量增多,由于铝元素的原子序数大于氧元素,所以薄膜的折射率变大;此外,铝元素含量的提高,使得薄膜的消光系数也呈上升趋势。

薄膜沉积速率的变化,一方面是因为铝离子密度的增加;另一方面,阴极靶电流增大使得基底升温,这会提高基底表面铝离子与氧气的反应速率。

图3d中,随着阴极靶电流的增加,沉积粒子由于能量增加,因此在薄膜表面的迁移率增加,使得薄膜致密性提高,表面粗糙度降低;但是当靶电流较大时,沉积粒子能量过大,加上大颗粒的影响,因此薄膜表面粗糙度有所提高。

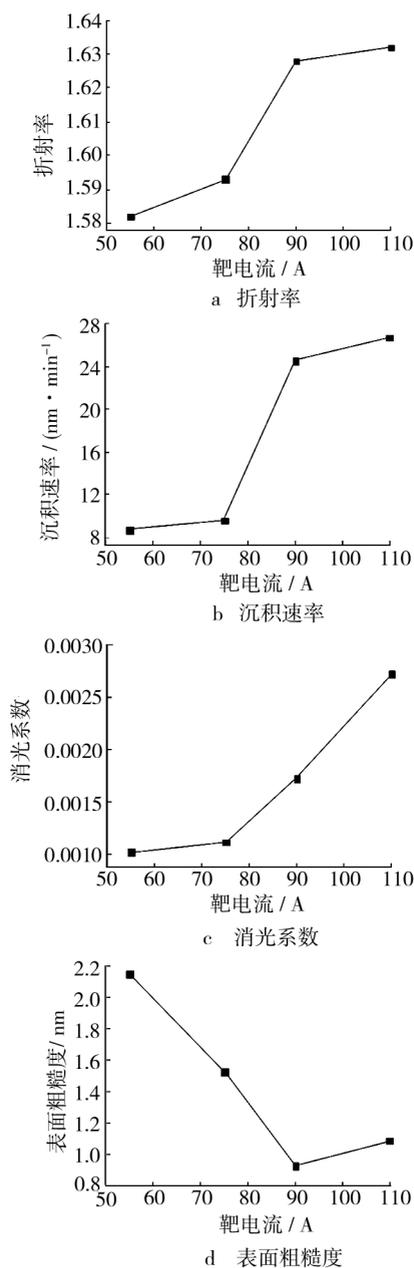


图3 氧化铝薄膜特性随阴极靶电流的变化  
Fig. 3 Changes of properties of alumina oxide thin film under different target current

## 3 结论

电弧源沉积氧化铝薄膜时,基底表面铝离子与氧气的比例对薄膜的相关特性具有显著的影响:1)随着氧气分量的增加,铝离子和氧气的反应越发充分,所制备氧化铝薄膜中的铝元素含量降低,造成薄膜折射率、沉积速率和消光系数均出现不同程度的下降;2)随着阴极靶电流的增加,由阴极靶材产生的铝离子的密度明显增加,铝离子和氧气的反应不够充分,所制备氧化铝

(下转第100页)

多,而且在较多的细小沉积点(约2  $\mu\text{m}$ )中分布着少量的大沉积点。这些大沉积点可能是由磷化膜中的较大孔隙产生的。图1h中的铜沉积点最多,但是不能简单地认为铜置换越多越好,因为在预实验中发现,置换反应过分进行,会使湿态磷化膜脱落消失,表面的铁直接置换出铜而形成一层铜膜,导致膜上出现大量的红色区域。笔者认为,在湿态磷化膜上进行置换镀铜,铜离子可以在磷化膜中迁移,到达钢铁基体后才发生置换反应,在有孔隙的地方,磷酸盐密度低,铜离子迁移快,置换镀铜快。因此从镀铜封闭磷化膜的角度考虑,并非铜沉积得越多越好,只要达到要求即可<sup>[8-9]</sup>。

### 3 结论

1) 钢铁磷化后,通过置换镀铜封闭磷化膜的孔隙是可行的。铜封闭以降低清洗水浓度的预想可以实现,同时磷化膜的耐蚀性也能得到提高。

2) 文中检测铜封闭磷化膜耐蚀性采用的是硫酸铜点滴实验,不过根据铜封闭的原理,建议考虑电化学检测方法。

3) 针对高温磷化膜,推荐的置换镀铜封闭磷化膜工艺为:采用浓度2%的硫酸铜溶液,在常温下浸渍

3~5 min。

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 司艺,宋也黎,李长生. 黑色复合耐磨磷化膜的摩擦学性能[J]. 材料保护,2009(3):79.
  - [2] 林碧兰,卢锦堂,孔纲. 硅酸钠封闭后处理对磷化热镀锌钢耐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008(20):115—117.
  - [3] 郝海燕,赵文轶,戴中华. 耐磨复合磷化膜的研制[J]. 材料保护,2003(1):37—38.
  - [4] 林碧兰,卢锦堂,孔纲. 磷化/钼酸盐后处理的热镀锌钢板的电化学反应[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),2007(8):93—97.
  - [5] 王兆华,张鹏,林修洲,等. 材料表面工程[M]. 北京:化学工业出版社,2011:226—238.
  - [6] 陈启武. 置换镀铜气保焊丝生产工艺研究[J]. 金属制品,2001(6):17—18.
  - [7] 巩育军,徐爱军,高桂枝,等. 钢铁基体置换镀铜工艺的研究[J]. 电镀与环保,2008(3):18—19.
  - [8] 冯绍彬,冯丽婷,商士波. 钢丝化学置换镀铜工艺及钝化防锈处理[J]. 郑州轻工业学院学报,2004(1):15.
  - [9] 张允诚. 置换镀铜-锡合金替代氰化物预镀铜工艺的探讨[J]. 电镀与精饰,2002(5):27—29.
- 
- [7] SHI Zhong-bing, TONG Hong-hui, LIU Xiao-bo. The Properties of Rectangular Arc Ion Plating with Magnetic Filtering Shutter[J]. Plasma Science & Technology, 2004, 16(6): 2581—2584.
  - [8] WEI Yong-qiang, LI Chun-wei, Gong Chun-zhi, et al. Microstructure and Mechanical Properties of TiN/TiAlN Multilayer Coatings Deposited by Arc Ion Plating with Separate Targets[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2011, 21(5): 1068—1073.
  - [9] BOLT H, KOCH F, RODET J L, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Deposited by Filtered Vacuum Arc-characterization of High Temperature Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116/117/118/119: 956—962.
  - [10] 刘哲. 电弧源制备氧化铝薄膜的工艺研究[D]. 西安:西安工业大学,2012.
  - [11] 唐晋发,顾培夫,刘旭,等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州:浙江大学出版社,2006.
  - [12] 戴华. 真空阴极电弧离子镀层中宏观颗粒去除技术研究[D]. 上海:上海交通大学,2009.
  - [13] 梁海峰,周扬,严一心. 直流磁过滤电弧沉积氮化铝薄膜的研究[J]. 红外与激光工程,2006,35(增刊):206—210.
  - [14] 车德良. 多弧离子镀氮化物薄膜的性能及应用[D]. 大连:大连理工大学,2005.

#### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 唐秀凤,罗发,周万城,等. 直流反应磁控溅射制备氧化铝薄膜[J]. 材料热处理技术,2011,40(14):120—123.
- [2] 祁俊路,李合琴. 射频磁控反应溅射制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的工艺研究[J]. 真空与低温,2006,12(2):75—78.
- [3] 张继凯. 磁控溅射镀制 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜及其应用[D]. 西安:西安工业大学,2010.
- [4] 张钧,赵彦辉. 多弧离子镀技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2007.
- [5] 卢进军,刘卫国. 光学薄膜技术[M]. 西安:西北工业大学出版社,2004.
- [6] TAY B K, ZHAO Z W, CHUA D H C. Review of Metal Oxide Films Deposited by Filtered Cathodic Vacuum Arc Technique[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 52: 1—48.

(上接第80页)

铝薄膜中铝元素含量增加,造成薄膜折射率、沉积速率和消光系数均出现不同程度的增加;3)随氧气分量和阴极靶电流的增加,薄膜表面粗糙度均呈现先减小、后增加的趋势,在氧气分量为32%、阴极靶电流为90 A时有最小值。

针对实验中铝离子和氧气反应不够充分的情况,后续工作中将对气体的充入方式进行研究。