

# 电弧离子沉积钽膜及微结构研究

陈大军, 李忠盛, 吴护林, 陈汉宾, 丛大龙, 何庆兵

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

**摘要:** **目的** 研究电弧离子沉积钽膜的沉积工艺及微观结构, 分析钽膜生长机理。**方法** 采用电弧离子沉积法在石墨基体上沉积钽膜, 研究了沉积工艺 (如弧电流、负偏压等参数) 对钽膜的物相组成、沉积速率、表面形貌的影响。**结果** 电弧离子沉积钽膜的物相由  $\alpha$ -Ta 相和极少量  $\beta$ -Ta 相组成。弧电流、负偏压、靶间距等沉积参数对钽膜厚度、沉积速率和膜-基结合力的影响很大, 在弧电流为 220 A、负偏压为 300 V、靶间距为 200 mm 时, 钽膜沉积速率为 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 沉积速率适宜, 膜-基结合力达到 69 N, 结合力高。钽膜厚度均匀, 在靠近基体侧形成了晶粒细小、组织致密的过渡层, 厚度约 0.6~0.9  $\mu\text{m}$ , 其余为细小柱状晶结构。钽膜表面颗粒尺寸随负偏压的升高而减小, 负偏压为 300 V 时, 颗粒尺寸细小均匀 (仅 3~5  $\mu\text{m}$ ), 钽膜表面无细小孔隙和裂纹。**结论** 电弧离子沉积法可以在石墨基体上沉积出组织致密、厚度均匀且膜-基结合力高的钽膜。沉积初期主要通过沉积、移动、扩散等过程形成稳定核, 随着沉积时间的延长, 稳定核逐渐长大成岛, 并在三维方向以岛状生长形成连续膜, 为典型岛状生长模式。

**关键词:** 电弧离子沉积; 钽膜; 物相组成; 沉积速率; 膜层形貌; 生长机理

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)07-0246-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.037

## Growth and Microstructure of Tantalum Film Deposited by Arc Ion Plating Method

CHEN Da-jun, LI Zhong-sheng, WU Hu-lin, CHEN Han-bin, CONG Da-long, HE Qing-bing

(Southwest Institute of Technique and Engineering, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study deposition technology and microstructure of Tantalum film deposited by arc ion plating method and to analyze the growth mechanism of Tantalum film. The Tantalum film on the surface of graphite substrate was deposited by arc ion plating method. The influences of deposition parameters such as arc current, negative bias etc. on the phase composition, deposition rate and surface morphology of Tantalum film were studied. From the results, the Tantalum film was composed of  $\alpha$ -Ta and a small amount of  $\beta$ -Ta; The deposition parameters such as arc current, negative bias, target-substrate distance seriously affected thickness, deposition rate and film-substrate cohesion of Tantalum film. The deposition rate was suitable (0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) and the film-substrate cohesion reached the highest (69 N) when the arc current was 220 A, the negative bias was 300 V and the target-substrate distance was 200 mm; The thickness of Tantalum film was uniform and the fine grain and dense structure of transition layer of 0.6~0.9  $\mu\text{m}$  could be obtained near graphite substrate. The rest part of Tantalum film was fine columnar crystals. The surface particle sizes of Tantalum film decreased as the negative bias increased. The particle size was fine and uniform (3~5  $\mu\text{m}$ ) when the negative bias was 300 V; and the surface of Tantalum film was free from small pore and crack. The high-quality Tantalum film with dense structure, uniform thickness and high film-substrate cohesion can be

收稿日期: 2018-02-11; 修订日期: 2018-04-21

Received: 2018-02-11; Revised: 2018-04-21

作者简介: 陈大军 (1978—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为表面工程和先进连接。

**Biography:** CHEN Da-jun (1978—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: surface engineering and advanced connection.

deposited on graphite substrate by arc ion plating method. At the beginning of deposition, the stable nucleus can be formed through deposition, movement and diffusion etc. With the increase of deposition time, the stable nucleus grows to form islands, and the islands grow to form a continuous film in three-dimensional direction. The Tantalum film deposited by arc ion plating method is the typical island growth pattern.

**KEY WORDS:** arc ion plating method; Tantalum film; phase composition; deposition rate; film morphology; growth mechanism

钽 (Ta) 具有熔点高、室温韧性好、化学性质稳定、耐酸碱腐蚀能力强以及导电性能好等优点,是重要的功能膜和功能涂层材料,被广泛用于航天、医疗、电子、化工、通讯等领域<sup>[1-7]</sup>。钽膜/钽涂层通常采用物理气相沉积 (PVD) 技术和化学气相沉积 (CVD) 技术制备<sup>[8-14]</sup>。随制备工艺和沉积参数的不同,钽膜/钽涂层的晶相结构可以是体心立方结构的 $\alpha$ -Ta 相,该相具有优异的延展性能,显微硬度为 200~400HV;也可以是四方体结构的  $\beta$ -Ta 相,该相显微硬度高达 1000~1300HV,脆性大,且膜/涂层内应力大,易开裂<sup>[15-16]</sup>。目前,磁控溅射和化学气相沉积法制备的钽膜/钽涂层通常倾向形成 $\alpha$ -Ta 相和  $\beta$ -Ta 相共存,由于硬脆  $\beta$ -Ta 相多,钽膜/钽涂层内应力较大,易形成微细裂纹,因此,制备出高 $\alpha$ -Ta 相含量的高质量钽膜和涂层已成为钽应用研究的热点。本文采用电弧离子沉积法在石墨基体上制备出钽膜,研究了沉积工艺对钽膜的物相成分、沉积速率和膜层形貌的影响,并简要分析了电弧离子沉积钽膜的生长机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

选用密度为 1.75 g/cm<sup>3</sup> 的高强石墨作为基体,尺寸为  $\phi 40$  mm $\times$ 10 mm。Ar 纯度为 99.99%。靶材为电子束重熔钽锭,纯度为 99.95%。

1.2 试验设备

图 1 为电弧离子沉积系统示意图。试验设备为

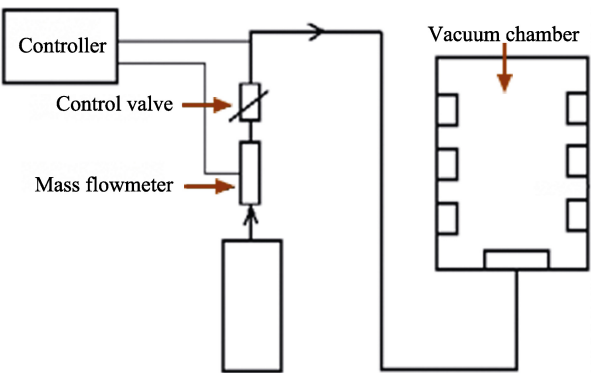


图 1 电弧离子沉积系统示意图  
Fig.1 Scheme of arc ion plating deposition system

MIP-4-650 型电弧离子镀膜机,采用最大电流为 600 A 的高功率弧电源实现高熔点钽靶持续引弧放电,采用质量流量计自动控制输入真空室的气体流量。

1.3 工艺设计

本文研究了沉积工艺,如弧电流、沉积时间、靶间距以及负偏压等,对钽膜的物相成分、沉积速率、膜层形貌等的影响,设计的钽膜电弧离子沉积工艺参数如表 1 所示。

表 1 钽膜电弧离子沉积工艺参数  
Tab.1 Process parameters of Tantalum film deposited by arc ion plating method

Negative bias/V	Arccurrent/A	Target-substrate distance/mm	Deposition time/min
100~300	200~240	100~250	10~50

1.4 结构与性能表征

采用 DX-2500 型全自动 X 射线衍射仪 (XRD) 分析钽膜的物相组成,XRD 工作条件为:辐射源 CuK $\alpha$ ,管压 35 kV,管流 20 mA,扫描速度 0.04(°)/s,扫描范围 15°~85°。采用 MFT-4000 多功能材料表面性能试验机测试钽膜的膜-基结合力,测试条件为:起始载荷 0.9 N,终止载荷 100 N,加载速率 20 N/min,划痕长度 5 mm。采用带 INCA OXFORD 能谱仪的 Quanta200 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 分析钽膜的厚度、截面形貌、表面形貌和元素组成。

2 结果与分析

2.1 钽膜的物相组成

图 2 为电弧离子沉积钽膜的 X 射线衍射图谱,可以看出钽膜的 XRD 衍射谱主要包括  $\alpha$ -Ta 相和  $\beta$ -Ta 相,其中  $\alpha$ -Ta 相主要以 (110) 晶面为择优取向,包括  $\alpha$ -Ta (110) 晶面衍射峰、 $\alpha$ -Ta (220) 晶面衍射峰和  $\alpha$ -Ta (211) 晶面衍射峰,其中  $\alpha$ -Ta (110) 的衍射峰最强。而  $\beta$ -Ta 相表现为强度极微弱的  $\beta$ -Ta (002) 晶面衍射峰。可见,电弧离子沉积钽膜主要为以  $\alpha$ -Ta 相为主、仅含极少量  $\beta$ -Ta 相的双相混合结构,具有优异的延展性能。

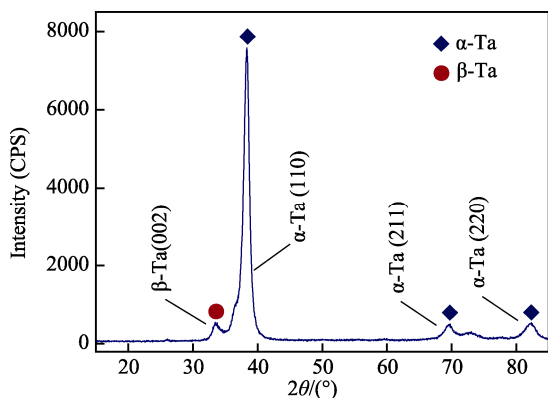


图2 钽膜的X射线衍射图谱  
Fig.2 XRD patterns of Tantalum film

## 2.2 钽膜的沉积参数

在弧电流为 200、220、240 A，沉积时间为 20 min 的条件下，电弧离子沉积钽膜的厚度值和膜-基结合力见图 3。可以看出，随弧电流的增大，钽膜厚度逐渐增大，膜-基结合力先升高后降低。弧电流增大，从靶材上离化出的钽离子浓度增大，沉积在基体表面的粒子数量增加，钽膜不断生长变厚。此外，在膜层表面附近的高钽离子浓度导致沉积原子密度增大，能显著减小钽膜微小孔隙、疏松等缺陷，增大膜-基界面处晶粒细小、组织致密的过渡层厚度。当弧电流为 220 A 时，钽膜厚度达到 1.87  $\mu\text{m}$ ，膜-基结合力达到 69 N，厚度适宜，结合力高。随着弧电流继续增大至 240 A 时，部分钽原子出现反溅射现象，从而使膜层厚度的增速变缓，膜-基结合力略有降低。

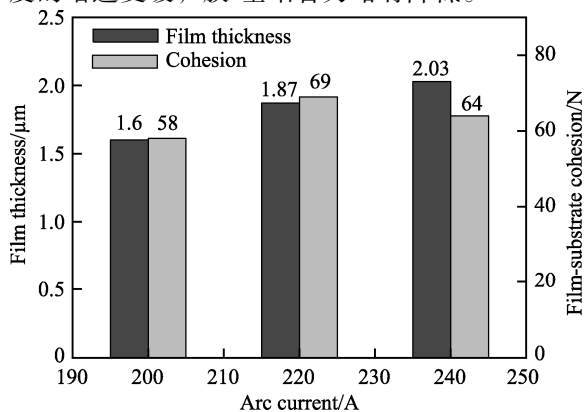


图3 不同弧电流下钽膜的厚度值和膜-基结合力  
Fig.3 Thickness and film-substrate cohesion of Tantalum film at different arc currents

沉积时间为 10、20、30、40、50 min，弧电流为 220 A 的条件下，电弧离子沉积钽膜的厚度值如图 4 所示。可以看出，随沉积时间的延长，钽膜厚度逐渐增大。沉积时间为 10 min 时，钽膜厚度约为 0.8  $\mu\text{m}$ ，随后钽膜基本以 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$  的沉积速率生长，沉积时间为 50 min 时钽膜厚度达到 4.75  $\mu\text{m}$ 。在靶间距为 100、150、200、225、250 mm，弧电流为 220 A 的条件下，电弧

离子沉积钽膜的沉积速率曲线如图 5 所示。可以看出，沉积速率随靶间距的增大而逐渐减小。靶间距较小时，石墨基体附近的钽离子浓度大，钽膜生长速度快，沉积速率高；靶间距增大，基体附近的钽离子浓度急剧下降，钽膜生长速度变慢，沉积速率显著降低，当靶间距为 200 mm 时，沉积速率降至 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ，随后靶间距进一步增加，沉积速率降幅趋缓。

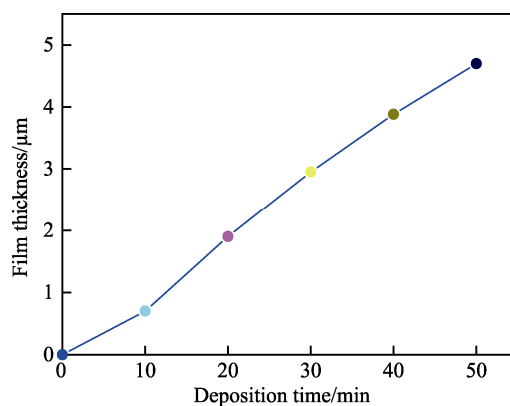


图4 不同沉积时间下钽膜的厚度值  
Fig.4 Thickness of Tantalum film at different deposition times

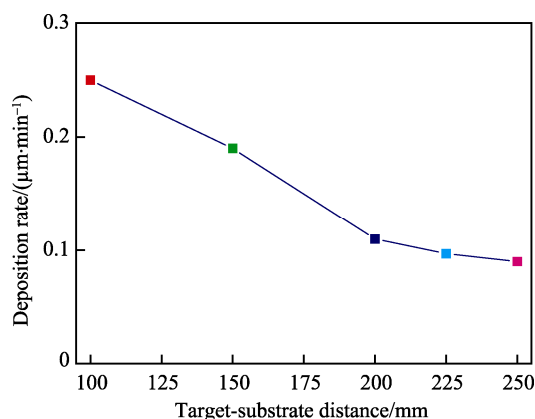


图5 不同靶间距下钽膜的沉积速率  
Fig.5 Deposition rate of Tantalum film at different target-substrate distances

## 2.3 钽膜的截面形貌

在弧电流为 220 A、靶间距为 200 mm、负偏压为 300 V、沉积时间为 40 min 的条件下，电弧离子沉积钽膜的截面形貌见图 6。从图 6a 可见，钽膜表面平滑，膜层厚度均匀一致（约 4  $\mu\text{m}$ ）。从图 6b 可见，钽膜在靠近石墨基体侧形成了一层晶粒细小、结构致密的过渡层，厚度约为 0.6~0.9  $\mu\text{m}$ ，过渡层内未见孔洞或疏松，也未见垂直于基体平面的贯穿裂纹，钽膜层结构缺陷少，这也是电弧离子沉积钽膜-基体结合力较高的主要原因之一。靠近钽膜表面部分为细小柱状晶组织结构，晶粒尺寸约为 300 nm，无明显大颗粒形貌，说明在电弧离子沉积过程中，膜层内钽颗粒之间相互融合，形成了高致密钽膜。



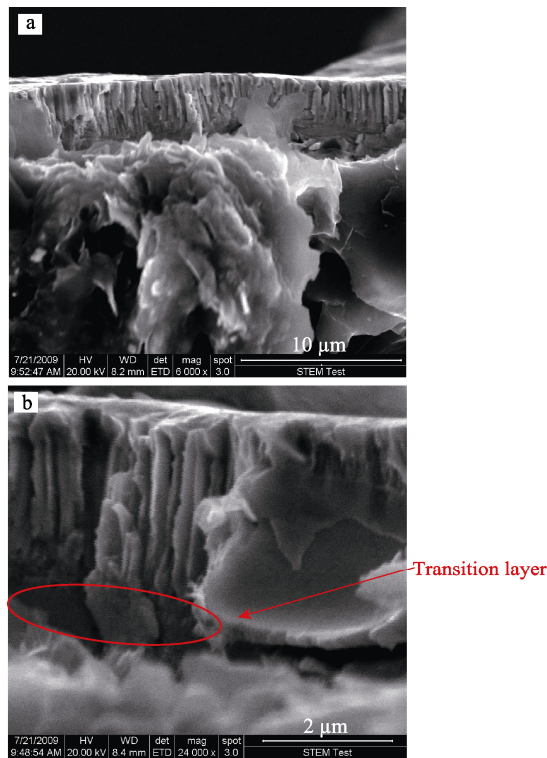


图 6 钽膜的截面形貌  
Fig.6 Thesectional morphology of Tantalum film

2.4 钽膜的表面形貌

在负偏压为 100、200、300 V, 沉积时间为 20 min

的条件下, 电弧离子沉积钽膜的表面形貌见图 7。可以看出, 钽膜表面呈现出相互融合的菜花状或浑圆堆积的粒状形貌, 这说明从钽靶弧光放电蒸发并离化出的钽离子受负偏压作用, 在高速飞向并到达石墨基体表面前仍处于流动性较好的熔融状态, 受静止基体阻挡后将产生较大撞击力, 致使熔融状态的钽离子发生形变, 并呈菜花状或浑圆堆积粒状形貌附着在钽膜表面, 颗粒之间相互融合、堆积。而少量直径较小的钽颗粒则在高速飞向并到达基体前就固化, 在钽膜中表现为球形小颗粒。从图 7a 还可看出, 当负偏压为 100 V 时, 钽膜表面出现了典型菜花状形貌, 宏观颗粒尺寸较粗大。随着负偏压升高至 200 V, 钽膜表面转变为浑圆粒状形貌, 颗粒尺寸明显减小至 10 μm 左右, 见图 7b。负偏压进一步升高至 300 V, 钽膜表面的浑圆状颗粒尺寸减小为 3~5 μm, 均匀程度好, 颗粒之间相互衔接、融合, 无细小孔隙和裂纹, 见图 7c。这主要是由于电弧离子沉积过程中, 负偏压升高, 钽离子撞击石墨基体的动能增大, 通过发生大形变及扩散, 颗粒之间融合较好。同时, 高能量离子的高速轰击还能将尺寸较大的颗粒击碎, 所以钽膜表面形貌表现为颗粒尺寸细小、组织结构致密。

电弧离子沉积钽膜表面的点能谱图与能谱分析结果如图 8 所示。结果表明, 电弧离子沉积钽膜仅由 Ta 原子组成, 结合 XRD 衍射谱 (图 2) 分析结果, 可知膜层的成分全部为 Ta, 得到了高纯度钽膜。

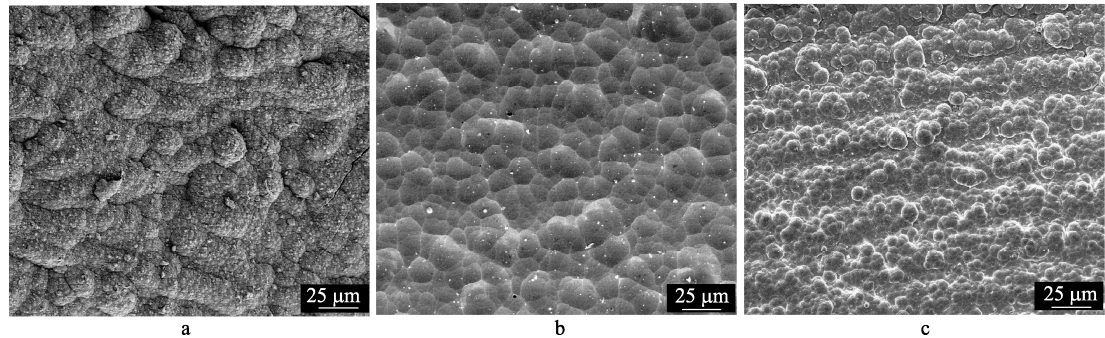


图 7 不同负偏压时钽膜的表面形貌  
Fig.7 Surface morphology of Tantalum film at different negative biases

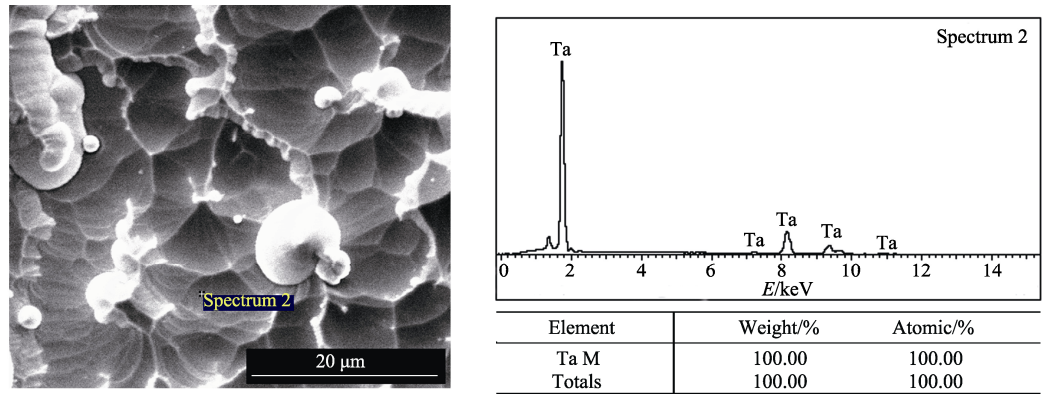
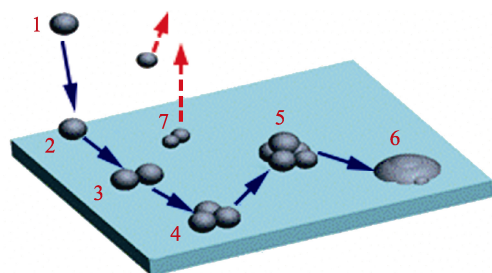


图 8 钽膜的表面能谱与分析结果  
Fig.8 EDS result and elemental analysis results of Tantalum film

## 2.5 钽膜生长机理分析

膜层沉积过程主要有原子凝聚过程、核形成与长大过程、岛形成与生长结合过程。在钽膜电弧离子沉积过程中,最初的成核过程对沉积膜层的形态和颗粒尺寸大小起决定作用<sup>[17-18]</sup>。沉积初期,弧光放电蒸发并离化出的钽离子在负偏压作用下,在基体表面上随机无序沉积,根据 Langmuir-Frenkel 凝聚理论<sup>[18]</sup>,沉积在基体上的原子受沉积表面或自身动能的热激活作用,原子之间可以在基体表面上移动形成稳定的原子对,同时沉积原子或形成的原子对也可能从基体上被反射或被脱附到气相中,因此,原子凝聚过程是沉积、吸附和脱附的动态平衡过程。沉积原子或部分原子对以沉积点附近的原子对为凝聚核心,在基体表面局部区域进一步自由无序移动或扩散形成大量原子团,这一过程中也存在各原子团间的相互作用、接触、聚合、吸附、脱附和表面扩散等现象。当形成的原子团半径小于成核临界半径时为不稳定的亚临界原子团,从基体表面脱附的几率很大;当原子团半径大于成核临界半径时就能形成三维结构的稳定核,随着沉积的原子或形成的原子对(团)大量向稳定核扩散,稳定核逐渐长大,在基体表面上形成大量小尺寸且无序分布的分立岛。当各分立岛通过进一步沉积而增大尺寸时,受表面扩散过程等控制,数量众多的分立岛彼此移动、靠近和迅速合并,以三维方向的岛状生长并相互连接成片,最终在基体上形成晶粒细小、组织致密的连续膜,因此,电弧离子沉积钽膜为典型岛状生长模式,其成核生长模型如图9所示。



1—入射原子; 2—沉积原子; 3—原子对; 4—原子团  
5—稳定核; 6—分立岛; 7—脱附原子

图9 电弧离子沉积钽膜成核生长模型

Fig.9 Nucleation growth model of Tantalum film deposited by arc ion plating method

## 3 结论

1) 电弧离子沉积钽膜的物相由  $\alpha$ -Ta 相和极少量  $\beta$ -Ta 相组成,具有优异的延展性能。

2) 在弧电流为 220 A、负偏压为 300 V、靶间距为 200 mm 的条件下,钽膜沉积速率达到 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$ ,沉积速率适宜,膜-基结合力达到 69 N,结合力高。

3) 电弧离子沉积钽膜的厚度均匀,在靠近基体侧形成了晶粒细小、组织致密的过渡层,厚度约为 0.6~0.9  $\mu\text{m}$ ,靠近表面侧为细小柱状晶结构。

4) 钽膜表面颗粒尺寸随负偏压的升高而减小。负偏压为 300 V 时,颗粒尺寸细小均匀(仅 3~5  $\mu\text{m}$ ),钽膜表面无细小孔隙和裂纹。

5) 钽膜沉积初期主要通过沉积、移动、扩散等过程形成稳定核,随着沉积时间的延长,稳定核逐渐长大成岛,并在三维方向以岛状生长形成连续膜,为典型岛状生长模式。

## 参考文献:

- [1] GLADCZUK L, PATEL A, PAUR C S, et al. Tantalum Films for Protective Coatings of Steel[J]. Thin Solid Films, 2004, 467(1-2): 150.
- [2] ALAN F J, JACKSON G, JEFFREY P H, et al. Thermal Stability and Mechanical Behavior of Ultra-fine BCC Ta and V Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202: 957.
- [3] SUNG M M, LISA A, TREVOR A T, et al. Corrosion Behavior Magnetron Sputtered  $\alpha$ -Ta Coatings on Smooth and Rough Steel Substrates[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 5717.
- [4] DEAN W M, EDWIN D M, SABRINA L L, et al. Properties of Thick Sputtered Ta Used for Protective Gun Tube Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 146-147: 344.
- [5] ROSSNAGEL S M. Characteristics of Ultrathin Ta and TaN Films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 2002, 6(20): 2328.
- [6] PANG E W, LIN J, JI X S. Diffusion Barrier Properties of Ta Films Deposited with Different Rates[J]. Research & Progress of Solid State Electronics, 2012, 41(11): 2037.
- [7] WANG C L, ZHANG M, CHU J P, et al. Structures and Nanoindentation Properties of Nanocrystalline and AM Orphous Ta-W Thin Films[J]. Scripta Materia Lia, 2008, 58: 195.
- [8] 崔江涛, 刘向力, 田修波, 等. 直流磁控溅射沉积钽膜的结构与性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(3): 259.  
CUI Jiang-tao, LIU Xiang-li, TIAN Xiu-bo, et al. Microstructures and Properties of Tantalum Film Grown by DC Magnetron Sputtering[J]. Chinese J Vacu Sci Tech, 2007, 27(3): 259.
- [9] 邵花, 王文东, 刘训春, 等. 磁控溅射法制备低电阻率 Ta 薄膜研究[J]. 功能材料, 2013, 44(18): 2625.  
SHAO Hua, WANG Wen-dong, LIU Xun-chun, et al. Preparation of Low Resistivity Tantalum Film Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(18): 2625.
- [10] 杨春生, 章吉良, 赵小林, 等. 溅射 Ta 薄膜的内应力

- [J]. 微细加工技术, 1994(4): 60.
- YANG Chun-sheng, ZHANG Ji-liang, ZHAO Xiao-ling et al. Internal Stress in Tantalum Sputtered Thin Films[J]. Microfabrication Technology, 1994(4): 60.
- [11] 单玉桥, 于晓中, 李力, 等. 磁控溅射镀钽及其镀层性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(6): 5.
- SHAN Yu-qiao, YU Xiao-zhong, LI Li, et al. Study of Tantalum Plating by Magnetron Sputtering and It's Coating Characteristic[J]. Electroplating, 2005, 24(6): 5.
- [12] 卢燕平, 张长鑫, 赵海滨, 等. 钢表面化学气相沉积钽涂层的研究[J]. 北京钢铁学报, 1984(2): 118.
- LU Yan-ping, ZHANG Chang-xin, ZHAO Hai-bin, et al. Study of Tantalum Coating on Steel by Chemical Vapour Deposition[J]. J Beijing University of Iron and Steel Tech, 1984(2): 118.
- [13] 蔡宏中, 魏巧灵, 魏燕, 等. CVD 温度对钽沉积层性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 2037.
- CAI Hong-zhong, WEI Qiao-ling, WEI Yan, et al. Effect of Chemical Vapor Deposition Temperature on Properties of Tantalum Coatings[J]. Rare Met Mater Eng, 2012, 41(11): 2037.
- [14] 蒋驰, 周晋林, 张鹏程, 等. 等离子喷涂参数对钽涂层组织及性能的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(8): 27.
- JIANG Chi, ZHOU Jin-lin, ZHANG Peng-cheng, et al. Effect of Plasma Spraying Parameters on the Structure and Properties of Tantalum Coating[J]. Mater Prot, 2002, 35(8): 27.
- [15] KUDO M, SHINKAI S, YANAGISAWA H, et al. Crystal Orientation of Epitaxial  $\alpha$ -Ta(110) Thin Films Grown on Si(100) and Si(111) Substrates by Sputtering[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(47): 5608.
- [16] JIANG Ai-qin, TREVOR A T, LISA A, et al. The Structure and Stability of  $\beta$ -Ta Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2005, 1-2(479): 166.
- [17] 陈大军, 吴护林, 张隆平, 等. 沉积温度对  $\text{TiB}_2$  涂层的组成与形貌的影响[J]. 航空材料学报, 2009, 29(3): 50.
- CHEN Da-jun, WU Hu-lin, ZHANG Long-ping, et al. Effect of Deposition Temperature on Composition and Morphology of  $\text{TiB}_2$  Coating [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(3): 50.
- [18] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- ZHEN Wei-tao. Film Materials and Film Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.