

EB-PVD 制备箔材的厚度均匀性研究

韩杰才, 李晓海, 陈贵清, 孟松鹤

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080)

摘要: 从真空蒸镀中使用的小平面蒸发源理论出发, 针对电子束物理气相沉积中为改善箔材厚度分布所需旋转大基板进行蒸镀的情况, 建立了该过程的数学模型; 并利用该模型对不同的坩埚位置所沉积的箔材厚度进行了定性分析, 从而实现了坩埚与基板相对位置的优化, 使基板上沉积的箔材厚度分布可以达到最均匀的状态。最后通过 K 值的提出使理论和实际箔材厚度的结果趋于一致, 即证明所建立的数学模型是合理的。

关键词: 电子束物理气相沉积; 数学模型; 箔材厚度分布; 均匀性

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2006)01-0025-04

近来发展起来的电子束物理气相沉积技术 (Electron Beam-Physical Vapor Deposition, 简称 EB-PVD) 是利用高能电子束加热并气化被加工材料, 材料蒸气以原子或分子为单位沉积到基体上而形成薄膜或者板材的一种加工方法。采用这种方法制备的薄膜组织多为垂直于基板表面的柱状晶。高温下, 柱状晶可以分开, 来缓解由于热膨胀系数的差异而造成的热应力, 从而大幅度地提高涂层的热疲劳抗力^[1]。目前, 采用这项技术制备热障涂层已经成为世界各国的研究热点^[2,3]。但是用其制备箔材却鲜有报道。

箔材厚度分布的均匀性是决定其性能的一个重要指标, 均匀性的好坏将直接影响到箔材的各项使用性能。因此, 有必要从理论上对其分布进行分析与计算。目前对多种方法 (如: 磁控溅射、真空电弧、真空蒸镀) 所制备的薄膜厚度分布的研究已经取得了许多成果^[4-6], 而在旋转的大基板上用 EB-PVD 方法沉积箔材的研究则很少, 迄今为止在国内外还很少见到关于用该法沉积箔材的厚度分布特性的研究报道。本工作根据 EB-PVD 蒸发源具有方向性的发射特性, 即所谓的余弦角度分布规律^[7,8], 建立了一个理论计算模型, 并讨论了在大尺寸基板、基板旋转、基板和坩埚面平行以及它们之间的垂直距离一定的情况下, 坩埚位置的移动对基板上沉积的箔材厚度及均匀性的影响, 并确定了坩埚相对于基板的最佳位置, 同时对实际沉积的箔材厚度进行了

预测。

1 数学模型

为了便于对箔材厚度分布进行理论计算, 这里作如下近似的假定: 由于蒸镀是在较低气压 ($10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa) 下进行的, 这时分子运动的平均自由程远远大于坩埚到基板之间的距离, 因此可以忽略因蒸发粒子与气体粒子之间的碰撞而引起的散射, 即被蒸发的箔材原子可以沿直线方向从被蒸发材料的表面直接到达基板上; 忽略蒸发粒子间相互的碰撞;

虽然在蒸镀之前对基板进行了适当的预热, 但是基板温度仍然小于材料的固相线温度, 因此这里假设蒸发粒子在碰撞到基板时, 立即凝结在基板表面, 而不存在二次发射。

目前真空蒸镀所采用的蒸发源, 多为点状或者小面积蒸发源, 为满足实际应用, 我们选用了小面积蒸发源作为模型的基础^[9]。同时基板的适当旋转可以大幅度提高镀层的均匀性, 为此建立了一个旋转基板小面积蒸发源沉积箔材的模型, 如图 1 所示。

图中的 θ 为平面蒸发源的法线与蒸发源和 dS_2 之间的连线所构成的角。由于这种蒸发源的发射具有方向性, 使在 θ 角方向蒸发的材料质量和 $\cos\theta$ 成正比, 即遵从所谓的余弦角度分布规律。若该小平面单位时间内的蒸发量为 m 克, 按余弦定律, 在 θ 方向的立体角 $d\omega$ 内的蒸发量 dm 就为:

$$dm = \frac{m}{\pi} \cdot \cos^2 \theta \cdot \frac{dS_2}{h_1^2} \quad (1)$$

设被镀材料的密度为 ρ (g/cm^3), 单位时间内凝结的膜层厚度为 δ 则在 dS_2 上所沉积的镀材质量为:

收稿日期: 2005-04-17; 修订日期: 2005-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (90205034 90405016)

作者简介: 韩杰才 (1966-), 男, 教授。

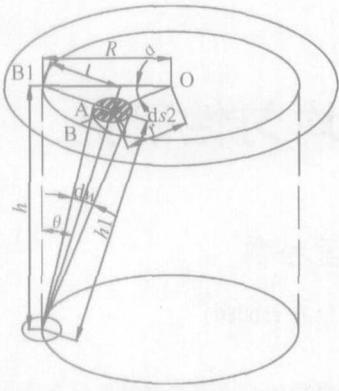


图 1 旋转基板小平面蒸发源蒸镀系统的示意图

Fig 1 Schematic diagram of evaporation system using rotated substrate and small plate evaporation source

$$dn = dV \cdot \rho = \rho \cdot \delta \cdot dS_2 \quad (2)$$

比较 (1) 和 (2) 式, 并把 $\cos\theta$ 和 h_1 用坩埚与基板间的垂直距离 h 以及水平距离 L 代替, 就得到 dS_2 表面上沉积膜厚^[10]:

$$\delta = \frac{m}{\pi\rho} \cdot \frac{h^2}{(h^2 + l^2)^2} \quad (3)$$

公式 (3) 是在基板不动的情况下推导出来的, 为此从公式 (3) 出发, 就可以得到基板旋转一周任意一点的累积厚度。如图 1 所示, 通过物体的相对运动假设基板不动, 坩埚在以 R 为半径的圆周上匀速运动。O 为基板的旋转中心, A 为基板上任意一点, A 到圆心 O 的距离为 r , 一段时间后坩埚位置从 B 点运动到 B_1 点, 扫过的角度为 α , B_1 到 A 点的距离为 L 。

这里只需对变量 α 进行积分, 就可以求出基板上任意一点在基板旋转一周后的累积厚度:

$$\delta_{\Sigma} = \frac{mh^2(h^2 + r^2 + R^2)}{\pi\rho((h^2 + R^2 + r^2)^2 - 4r^2R^2)^{3/2}} \quad (4)$$

式中: δ_{Σ} 为基板上任意一点旋转一周的总厚度; m 为铸锭总的消耗量; h 为铸锭到基板的垂直距离; R 为铸锭到基板中心的水平距离; r 为基板上任一点到基板中心的距离; ρ 为涂层的密度。

2 结果与讨论

2.1 坩埚位置的优化

在实际 EBPVD 设备的设计使用上, 采用了 $\phi 800\text{mm}$ 的圆基板, 坩埚和基板的垂直距离为 $h = 400\text{mm}$, 为使箔材厚度的均匀性最好, 应该确定坩埚与基板的最佳水平距离 R , 示意图如图 2。

经过理论推导和数学计算得到: 当坩埚位置 $R = 381\text{mm}$ 时, 所沉积箔材的厚度均匀性最好, 此时最大厚度出现在 $r = 271\text{mm}$ 的位置。这里不妨令 R

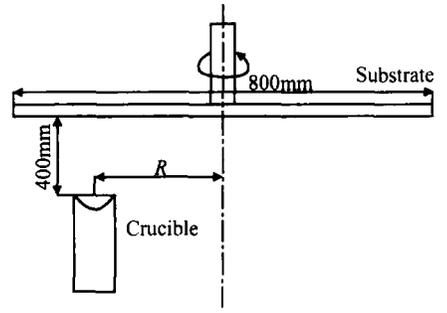


图 2 坩埚和基板相对位置示意图

Fig 2 Schematic diagram of relative position between a crucible and substrate

分别取为: 0mm , 200mm , 300mm , 381mm , 当基板旋转一周后, 得到沿同一条半径箔材的厚度分布情况, 如图 3 所示。

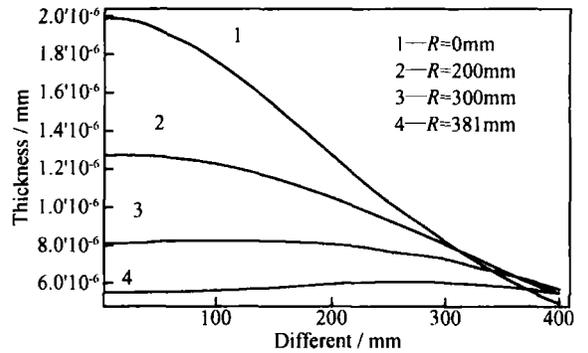


图 3 关于不同 R 值的箔材厚度曲线对比

Fig 3 The contrast of foil thickness curve relative to different R

由于以上只是对箔材厚度的定性分析, 因而忽略了 m 和 ρ 的影响, 所以这里的纵坐标没有实际意义。从图 3 可以清楚的看到箔材厚度随着基板半径都有一定的起伏, 所以这样制备的箔材, 其厚度的分布很不均匀, 也是我们不希望看到的。从上图还可以看到随着 R 值的增大, 箔材的最大厚度逐渐减小, 同时箔材厚度也趋于均匀化, 当 $R = 381\text{mm}$ 的时候, 箔材厚度的起伏最小。

因为图 3 是箔材在一条半径上的厚度变化曲线, 用它作一个回旋体, 就可清晰地表征箔材在基板上实际厚度的分布情况。由于我们仅仅对基板转动一周的情况进行了计算, (由于计算的仅仅是基板转动一周的情况,) 所以箔材厚度还很薄, 在三维图像上很难被清楚的表征。所以这里把厚度方向上的坐标人为等比放大, 见图 4 (这里纵坐标没有单位, 横坐标单位为 mm)。

从图 4 中我们能更清楚的看到: 随着 R 值的增

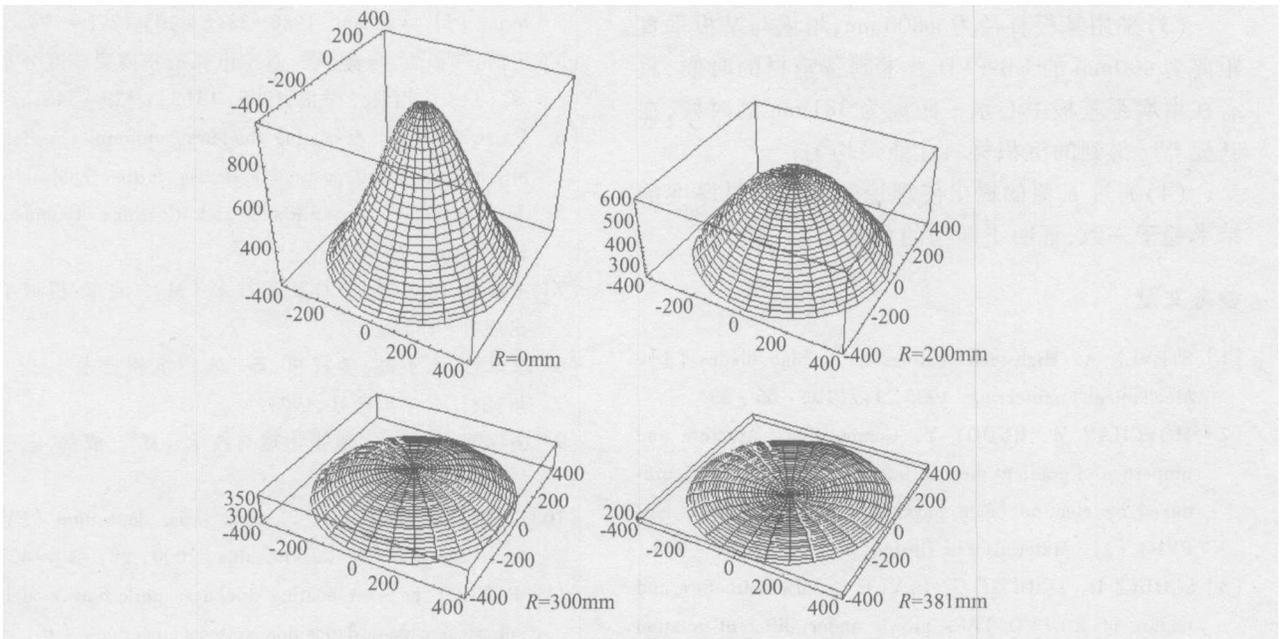


图 4 随着 R 值变化的箔材厚度和均匀性的三维表征

Fig 4 The 3D characterization of foil thickness and uniformity with the change of R

大, 箔材最大厚度减小, 整体上变得更均匀。

2.2 实际预测中箔材厚度模型的调整

上面对实际过程中的箔材厚度作了定性的分析, 为进一步进行定量分析, 还需要考虑其它因素对实际过程中蒸镀的影响, 并用系数 K ($0 < K < 1$) 来描述其影响程度。根据国外的有关研究^[6, 11], 可以知道对 K 值影响最大的是热化和非热化蒸汽流背向还是朝向基板运动。蒸汽流分成两个部分, 一部分是非热化蒸汽流 (假设仅仅向上运动), 另一部分是热化蒸汽流 (假设既向上运动也向下运动, 并且数量相等)。那么总共朝上运动的粒子数量就包括整个非热化蒸汽流和一半的热化蒸汽流, 从而近似地得到 K 值, 用数学公式表达就为:

$$K = \frac{e^{-h/l} + (1 - e^{-h/l})/2}{2} = \frac{(1 - e^{-h/l})}{2} \quad (5)$$

式中: l 为蒸汽粒子在环境气体中的自由程 (cm); h 为铸锭到基板的垂直距离 (cm)

这样我们的膜厚公式 (4) 就可以变成:

$$\delta_{\text{总}} = k \cdot \frac{mh^2(h^2 + r^2 + R^2)}{\pi \rho [(h^2 + R^2 + r^2)^2 - 4r^2R^2]^{3/2}} \quad (6)$$

2.3 理论预测与实际箔材厚度的对比

实际工作中, 基板的半径选为 $\Phi 800\text{mm}$, 两个坩埚的位置都为 $R = 300\text{mm}$, $h = 400\text{mm}$, 采用双枪双源技术对 Cu 和 T 的单独铸锭进行蒸镀。Cu 铸锭的初始尺寸为 $\phi 98\text{mm} \times 145\text{mm}$, T 铸锭的初始尺寸为 $\phi 68\text{mm} \times 80\text{mm}$, 蒸镀过程中工作室的气压保持在 $3 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 基板温度保持在 500°C , 基板的转速为 36r/min 这样经过一段时间后 Cu 铸锭

的长度变为 90mm , 而 T 铸锭的长度变为 50mm 。

值得注意的是, 采用双枪双源进行蒸镀可以看作是单源蒸镀过程的简单叠加, 这样就可以对实际箔材厚度进行定量预测, 并与实际沉积的箔材厚度进行对比。如图 5 所示, 两者的结果非常吻合, 说明我们建立和推导的模型合理。

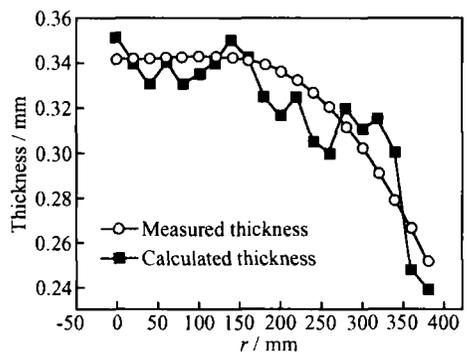


图 5 实测厚度与计算厚度的比较

Fig 5 The contrast between measured thickness and calculated thickness

3 结 论

(1) 用 EB-PVD 方法制备箔材的时候, 由于坩埚面与基板保持水平, 所以箔材的厚度不能完全均匀, 只能是在一定的范围内使最大厚度与最小厚度之差最小, 也就是尽量地让膜厚趋于均匀;

(2) 建立了 EB-PVD 法沉积箔材厚度的数学模型;

(3) 采用基板直径为 $\phi 800\text{mm}$, 坩埚与基板垂直距离为 400mm 的 EB-PVD 技术制备箔材的时候, 只有在坩埚距基板中心水平距离为 381mm 的时候, 在基板上所得到的沉积材料才能最均匀;

(4) 通过 K 值的提出使理论和实际箔材厚度的结果趋于一致, 证明了模型的合理性。

参考文献:

[1] STEVEN A. High-tech coatings for turbine blades [J]. Mechanical Engineering 1995, 117(10): 66-69

[2] MOVCHAN M, RUDOY Y. Composition, structure and properties of gradient thermal barrier coatings (TBCs) produced by electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) [J]. Materials and Design 1998, 19: 253-258

[3] SCHULZ U, TERRY S G, LEV I C G. Microstructure and texture of EB-PVD TBCs grown under different rotation modes [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 36(1): 1-11.

[4] SWANN S. Films thickness distribution in magnetron sput-

tering [J]. Vacuum, 1988, 38(8-10): 791-794

[5] 王浩, 邹积岩, 杨磊, 等. 真空电弧沉积薄膜厚度分布计算 [J]. 应用科学学报, 1995, 13(3): 339-346

[6] FANCEY K S. A coating thickness uniformity model for physical vapour deposition systems: further analysis and development [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 105: 76-83.

[7] 王福贞, 闻立时. 表面沉积技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1987.

[8] 李学丹, 万英超, 姜祥祺, 等. 真空沉积技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994.

[9] 杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1997.

[10] DONALD M Mattox. Physical vapor deposition (PVD) processes [J]. Metal Finishing, 2000, 98: 410-423.

[11] FANCEY K S. A coating thickness uniformity model for physical vapour deposition systems: overview [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 71: 16-29.

Study of Foil Thickness Uniformity Prepared in EB-PVD

HAN Jie-cai LI Xiao-hai CHEN Gui-qing MENG Song-he

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract A mathematical model of foil thickness distribution used for electron beam physical vapor deposition technology is presented by taking the evaporation on big and rotary substrate and improvement of foil thickness uniformity into consideration. The theory of small plate evaporation source under the condition of vacuum evaporation is used in this model. Using this model, qualitative analysis of foil thickness relative to different crucible position is done. The relative position between crucible and substrate is optimized in fact so that the foil thickness deposited on the substrate is the considerably uniform. At last, the theoretic foil thickness and experimental foil thickness tend to be identical through presenting K . It is shown that mathematical model is reasonable.

Key words electron beam physical vapor deposition; mathematical model; foil thickness distribution; uniformity