

NÂNG CAO ĐỘ BÁM DÍNH CỦA MÀNG Cu TRÊN ĐẾ Al BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÚN XẠ - MẠ ION (SPUTTER - ION - PLATING)

Nguyễn Hữu Chí - Trần Thanh Giang - Hồ Văn Bình.

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

(Bài nhận ngày 11/08/2000)

TÓM TẮT: Công trình này nghiên cứu những hiệu ứng của quá trình xử lý bề mặt đế Al trước khi phủ màng và ảnh hưởng của điều kiện phủ màng lên các tính chất của màng Cu, được chế tạo bằng thiết bị phún xạ magnetron. Xử lý bề mặt đế bằng phóng điện ần là rất cần thiết để nâng cao độ bám dính của màng bằng mạ- ion. Điều đó đạt được do sự thành lập vùng trộn lẫn trên miền tiếp giáp (Cu-Al).

I. MỞ ĐẦU

Như đã biết, kim loại Al có ưu điểm như khối lượng riêng bé, độ dẫn nhiệt và dẫn điện cao. Độ dẫn điện riêng của Al trong một đơn vị khối lượng lớn hơn của Cu khoảng 2 lần. Màng oxide bền chắc nhanh chóng thành lập trên bề mặt Al vừa mới cắt ngay cả ở nhiệt độ phòng, bảo đảm độ bền cao chống ăn mòn trong môi trường khí quyển. Tuy nhiên, khi tiếp xúc với đa số kim loại và hợp kim có thế điện hoá cao hơn thì Al sẽ đóng vai trò anốt, do đó sự ăn mòn nó trong chất điện phân sẽ được gia tăng làm giảm độ bền cơ và sẽ phá hủy các tiếp điểm dẫn điện. Để tránh sự thành lập cặp điện phân trong khí ẩm người ta thường bịt kín mặt tiếp xúc giữa chúng bằng lớp sơn hay lớp vazolin. Tuy nhiên, phương pháp đó kém an toàn khi tăng nhiệt độ và không phải bao giờ cũng thực hiện được, ví dụ khi ghép trụ sứ cách điện có vòng liên kết bằng lớp mạ Cu^{III} với tụ bù trung, cao thế có vỏ bằng Al. Ở đây bắt buộc phải dùng tấm lưỡng kim (Cu-Al).

Để chế tạo tấm lưỡng kim (Cu-Al), người ta đã dùng phương pháp cơ nhiệt. Phương pháp này đòi hỏi thiết bị và qui trình công nghệ phức tạp, và có lẽ vì thế mà ngành Điện Lực hiện nay vẫn phải nhập vật liệu này từ nước ngoài. Bởi vậy, mục đích của công trình này thử đưa ra một phương pháp mới: tạo lưỡng kim (Cu-Al) bằng kỹ thuật PVD (Physical Vapor Deposition). Để có độ bám dính lớn giữa Cu và Al chúng tôi đã dùng phương pháp phún xạ-mạ ion (SIP), đồng thời sử dụng plasma phóng điện khí để làm sạch bề mặt đế Al trước khi phủ màng Cu.

II. THỰC NGHIỆM.

Đế là tấm kim loại Al có kích thước 5x7x0,12 cm³, bề mặt của nó được xử lý trước khi phủ màng bằng plasma phóng điện trong khí Ar. Trong công trình này đã dùng sơ đồ phóng điện ần với dòng không đổi, ở đó katốt là đế Al, còn anốt là buồng chân không nối đất. Màng Cu được phủ bằng hệ phún xạ magnetron DC với bia Cu có kích thước 20x10x0,4 cm³. Cu và Al là các tấm kim loại có độ sạch công nghiệp. Kết quả phân tích bằng quang phổ phát xạ cho thấy độ tinh khiết của Al là 99,92%, còn Cu là 99,98%.

Màng được phủ ở áp suất tối ưu về vận tốc lắng đọng^[2]:

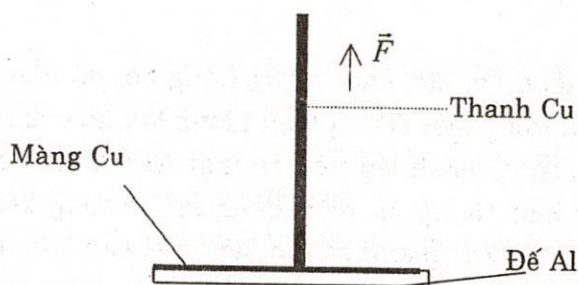
$$P_{Ar} = \frac{\lambda_1}{d} \quad (1)$$

ở đó, $d(\text{cm})$ – khoảng cách giữa bia và đế; $\lambda_1(\text{cm})$ – khoảng đường tự do trung bình của nguyên tử Cu trong khí Ar với áp suất $p = 1 \text{ torr}$. Từ lý thuyết động học chất khí có thể tính $\lambda_1 = 5,26 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$.

Vận tốc lắng đọng của màng được xác định bằng máy dao động tinh thể thạch anh XTC/2.

Độ bám dính của màng Cu trên đế Al được xác định bằng phương pháp tách màng bằng lực cơ học, như chứng tỏ trên hình 1. ^[3] Thanh Cu được gắn với bề mặt màng bằng chất hàn mềm (59%Sn + 31%Pb). Giá trị đặc trưng F kéo bứt màng của máy đo là N (Newton). Như vậy độ bám dính bằng:

$$\text{Độ bám dính} = \frac{N}{S(\text{mm}^2)} (\text{MPa})$$



Hình 1

ở đó, S – diện tích của màng bị bóc. Thử nghiệm này sẽ bị giới hạn bởi độ bền của chất hàn trên ($50 \div 70 \text{ MPa}$)^[7].

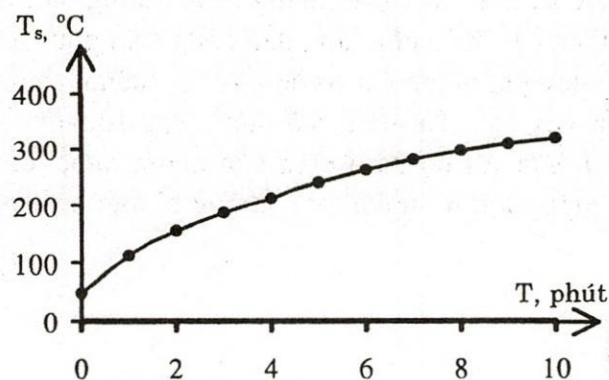
III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN.

Hiệu ứng xử lý bề mặt đế bằng plasma phóng điện và điều kiện phún xạ- mạ ion là hai quá trình có tính quyết định độ bám dính của màng Cu trên đế Al. Hãy khảo sát chi tiết hai quá trình này.

3.1. Hiệu ứng xử lý bề mặt bằng plasma phóng điện.

Như đã nói ở trên, bề mặt Al luôn nhanh chóng được thành lập lớp oxide Al_2O_3 bền chắc với độ dày vài chục Å ở điều kiện nhiệt độ phòng. Lớp oxide có thể đạt tới 90Å khi bề mặt Al có cấu trúc xốp. Nếu không tẩy sạch lớp oxide đó thì nguyên tử Cu không thể khuếch tán vào đế Al để làm dày miền tiếp giáp của màng và đế – một yếu tố có tính quyết định để nâng cao độ bám dính giữa hai kim loại có thể hòa tan lẫn vào nhau như (Cu-Al). Để tẩy sạch màng Al_2O_3 trên đế Al, có thể dùng phương pháp phún xạ trong khí Ar. Tuy nhiên, năng suất phún xạ Al_2O_3 rất thấp – cỡ $0,04 \text{ hạt/ion}$ với thế phún xạ $V_a = 10^3 \text{ volt}$ ^[3]. Vì vậy, cần dùng phóng điện ẩn với mật độ dòng lớn. Ngoài ra, mật độ dòng lớn sẽ tạo thêm hai hiệu ứng khác: đốt nóng đế và tạo nhiều sai hỏng trên bề mặt đế.

Hình 2 trình bày đường cong phụ thuộc của nhiệt độ đế T_s theo thời gian trong phóng điện ần bất thường với $V_a=500\text{volt}$; $J_a = 5\text{mA/cm}^2$; $d = 1,5\text{cm}$ và $P_{Ar}=2.10^{-1}\text{torr}$.



Hình 2

Với $T_s \geq 200^\circ\text{C}$, thì hơi nước trên bề mặt đế sẽ bị hòa tan và bay hơi hoàn toàn.^[4]Với mật độ dòng J_a và thế V_a trên, bề mặt Al sẽ thành lập nhiều sai hỏng, mà hiệu dụng của chúng cũng tương tự như quá trình mạ ion – sẽ được trình bày ở phần tiếp sau.

3.2. Điều kiện phun xạ-mạ ion.

Sau khi xử lý bề mặt Al bằng plasma phóng điện, lập tức tiến hành phun xạ-mạ ion Cu trên nó. Muốn tìm điều kiện tối ưu cho quá trình này, hãy xuất phát từ ba tính chất quan trọng của phương pháp mạ-ion^[5]:

1. Quá trình tẩy tạp chất trên đế bằng sự bắn phá ion được thực hiện liên tục, ngay cả trong quá trình phủ – điều mà các phương pháp khác không thể có được. Tuy nhiên điều kiện phủ màng thực sự trong trường hợp này chỉ khi vận tốc lắng đọng v_1 của nguyên tử phun xạ phải lớn hơn vận tốc tái phun xạ v_2 của chúng từ đế.

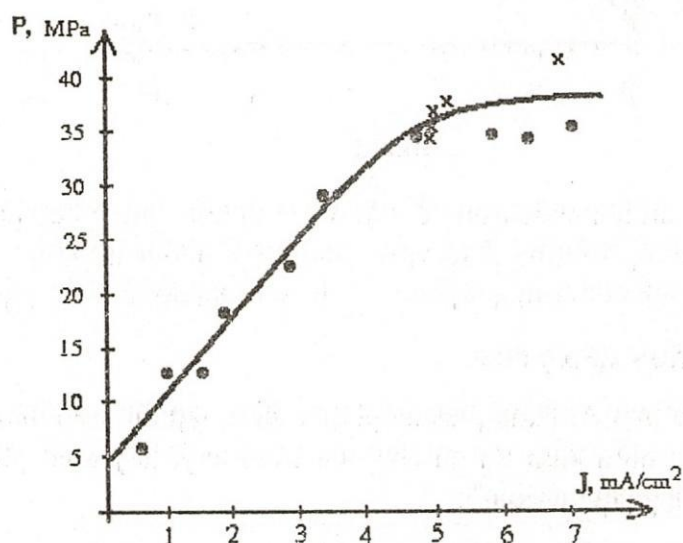
2. Bề mặt đế bị biến thể bằng sự thành lập sai hỏng với nồng độ lớn. Sự sản sinh sai hỏng đó sẽ làm nhòe miền tiếp giáp, tương tự hiệu ứng được sản sinh bằng khuếch tán thể rắn, nhưng ở đây không cần nhiệt độ đế phải cao.

3. Quá trình này cho phép tiêu tán năng lượng từ ion bắn phá vào bên trong vùng bề mặt, điều cần thiết để gia tăng sự khuếch tán, giả khuếch tán và phản ứng hóa học ở trạng thái “lạnh”.

Như vậy, quá trình tạo màng Cu trên đế Al cần tiến hành theo hai giai đoạn : mạ ion và phun xạ.

Mục đích của giai đoạn mạ ion là tạo miền tiếp giáp có đủ ba tính chất trên. Muốn vậy cần bảo đảm năng lượng và dòng hạt đủ lớn của ion bắn phá cũng như của hạt phun xạ từ bia. Điều đó đạt được khi thế dịch âm V_d trên đế và công suất W đặt lên bia đủ lớn, còn áp suất khí Ar và khoảng cách d phải thỏa biểu thức (1). Công trình này đã chọn $V_d = -500\text{volt}$; $W = 600\text{Watt}$; $P_{Ar} = 1 \div 1,5 \cdot 10^{-3}\text{torr}$; và $d = 3,5\text{cm}$.

Với các thông số này, nguyên tử Cu sẽ lắng đọng và tái phún xạ xảy ra đồng thời trên đế. Đó là giai đoạn thực sự mạ ion và để màng tăng trưởng dần dần, thì v_1 phải lớn hơn một ít v_2 . Điều đó dễ dàng đạt được nếu tăng dần công suất phún xạ W từ bia. Mạ ion được tiến hành liên tục cho đến khi màng Cu có độ dày cỡ 100nm, sau đó sẽ chuyển sang giai đoạn 2:phún xạ. Muốn vậy chỉ cần giảm thế dịch $V_d \leq -100$ volt. Vận tốc phủ màng trong trường hợp này cỡ 60 Å/s. Vì độ bám dính của màng được xác định bằng những nguyên tử trong miền tiếp giáp, nên nó hoàn toàn không bị ảnh hưởng khi dùng qui trình phún xạ tiếp theo này.

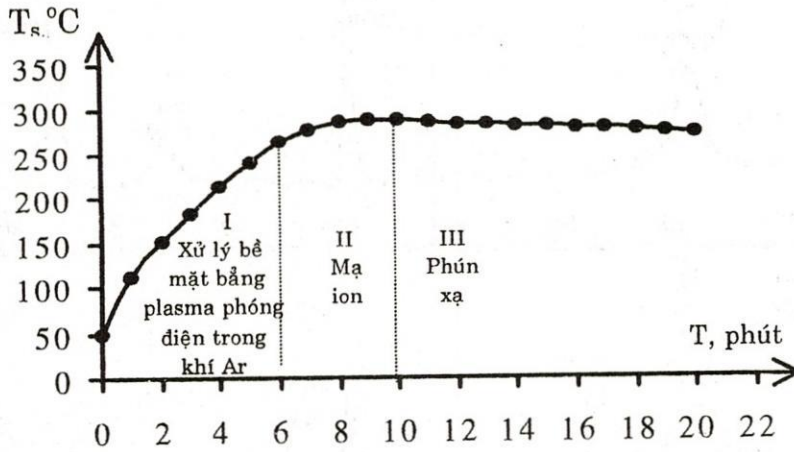


Hình 3. ● - Màng được tạo bằng Magnetron cân bằng.
 × - Màng được tạo bằng Magnetron không cân bằng.

Hình 3 trình bày đường cong phụ thuộc của độ bám dính P của màng Cu trên đế Al theo mật độ dòng phóng điện ản J_a với thời gian phóng điện $t = 6$ phút, - mạ ion :4 phút, - phún xạ : 15 phút. Khi $J_a \geq 5$ mA/cm² thì $P = 34 \div 43$ MPa, và đế Al bị tróc. Điều đó có nghĩa rằng, sự phá vỡ liên kết của pha (Cu-Al) không xảy ra trên mặt tiếp giáp của chúng, mà chỉ xảy ra ngay bên trong bản thân các liên kết của Al.

Hình 4 trình bày đường cong nhiệt độ đế T_s theo thời gian trong suốt ba giai đoạn: xử lý bề mặt đế bằng plasma phóng điện (6 phút) với mật độ dòng $J_a = 5$ mA/cm²; mạ ion (4 phút) và phún xạ (15 phút).

Từ hình 4 thấy rằng, nhiệt độ T_s trong quá trình mạ ion khoảng 300°C, và chỉ giảm chút ít (274°C) ở cuối giai đoạn phún xạ. Nhiệt độ đó rất lớn hơn nhiệt độ (gia nhiệt) bắt đầu hóa mềm của Al (125°C), của Cu (190°C) và nhiệt độ (làm nguội) bắt đầu hóa cứng do kết tủa CuAl₂ (175°C) [6]. Đường cong nhiệt độ T_s trên chứng tỏ rằng, phương



Hình 4

pháp phún xạ-mạ ion kết hợp với phương pháp xử lý bề mặt bằng plasma phóng điện hoàn toàn có đủ tính chất làm biến thể bề mặt kim loại như phương pháp mạ ion – phóng điện hồ quang (arc – discharge ion plating) sau khi đã xử lý bề mặt đế bằng nguồn nhiệt đốt nóng 200°C, đồng thời bắn phá đế bằng ion Ar^[4].

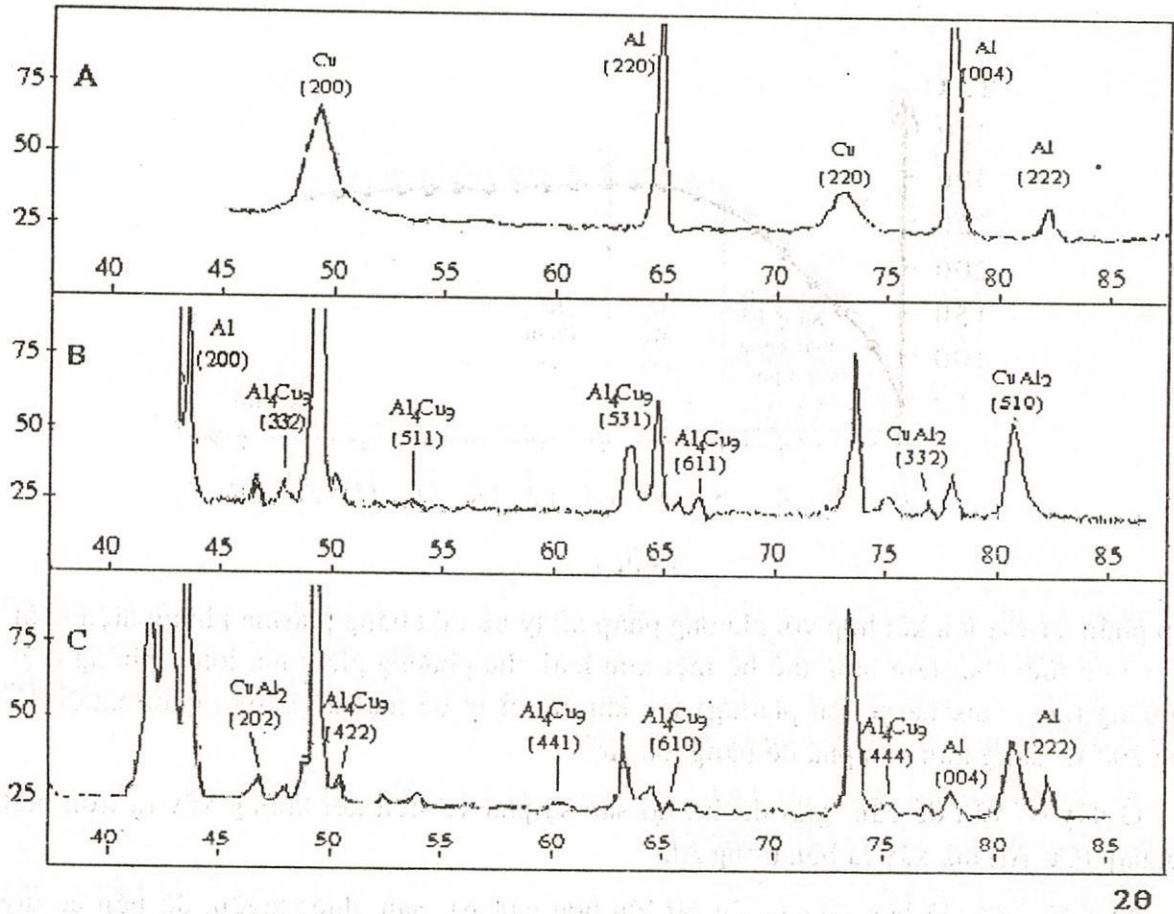
Ở đây có vấn đề cần giải thích : tại sao sự phá vỡ liên kết không xảy ra trên mặt tiếp giáp (Cu-Al) mà xảy ra bên trong Al.

Như đã biết, độ bền cơ của Cu rất lớn hơn của Al. Sau nhiệt luyện, độ bền cơ tuy giảm mạnh (do hạt tinh thể tăng trong quá trình tái kết tinh) nhưng vẫn còn lớn hơn Al nhiều lần^[7]. Như vậy, với phương pháp SIP, độ bền cơ của miền tiếp giáp (Cu-Al) lớn hơn Al.

Từ lý thuyết hóa bền hợp kim ta thấy, có hai hướng nâng cao độ bền tinh thể : tạo cấu trúc mạng hoàn chỉnh không chứa lệch, và tạo cấu trúc mạng chứa nhiều sai lệch, nhiều yếu tố cản trở chuyển động của lệch. Phương pháp SIP đã tạo miền tiếp giáp (Cu-Al) theo hướng thứ hai, trong đó ít nhất cũng có hai hiệu ứng xảy ra : hòa tan rắn hữu hạn giữa cặp kim loại (Cu-Al) và thành lập pha mới.

Thứ nhất, tăng nồng độ sai hỏng do các hạt bắn phá sẽ làm tăng vận tốc khuếch tán tương hỗ giữa Cu và Al. Độ bám dính, bên cạnh sự phụ thuộc vào cường độ liên kết riêng lẻ, số liên kết trên mỗi nguyên tử, còn phụ thuộc trực tiếp vào số nguyên tử đó trong lớp tiếp giáp.

Thứ hai, thành lập pha mới. Từ hình 4 ta thấy, tổng hợp màng trong trường hợp này với nhiệt độ đế T_s ≈ 300°C. Khi màng nguội, độ hòa tan rắn của Cu trong Al sẽ giảm, do đó sẽ thừa Cu để thành lập các pha mới CuAl₂, Al₄Cu₉. pha này là kết quả của sự kết tủa, rỗng màng sẽ hóa bền. Nếu số lượng pha thứ hai đủ lớn và phân bố đồng đều trong mạng thì tác dụng hóa bền đủ mạnh. Điều đó đã được khẳng định bằng phổ nhiễu xạ tia X.



Hình 5. Phổ nhiễu xạ tia X

Từ hình 5 ta thấy, với mẫu không xử lý bề mặt bằng plasma phóng điện, không thực hiện giai đoạn mạ ion, chỉ tiến hành phún xạ magnetron với nhiệt độ đế (tự đốt nóng) $T_s = 130^\circ\text{C}$ thì phổ nhiễu xạ chỉ xuất hiện các vạch Cu và Al (hình 5A) và độ bám dính giữa màng Cu với đế Al rất kém. Màng Cu bị bóc. Ngược lại với mẫu được thực hiện đầy đủ cả ba quá trình : phóng điện, mạ ion và phún xạ với các thông số được ghi chú ở hình 3, thì phổ nhiễu xạ đã xuất hiện thêm các đỉnh CuAl_2 , Al_4Cu_9 . (hình 5B), và độ bám dính giữa màng Cu và đế Al đạt đến giá trị cực đại (xem hình 3).

Công trình này cũng đã tiến hành thí nghiệm với hệ magnetron không cân bằng khác, với các thông số tương tự (chỉ khác nhiệt độ đế trong giai đoạn phún xạ $T_s \approx 300 \div 350^\circ\text{C}$ do thế "nổi plasma" V_d trên đế của hệ magnetron này lớn hơn) nhưng phổ nhiễu xạ tia X (hình 5C) tương tự phổ nhiễu xạ trên hình 5B - có đủ các đỉnh Al, Cu, CuAl_2 , Al_4Cu_9 , và độ bám dính giữa màng Cu với đế Al vẫn đạt đến giá trị 34 ÷ 43 MPa. Sự thành lập pha mới CuAl_2 , Al_4Cu_9 thực chất là quá trình gia kết tủa trên vùng tiếp giáp (Cu-Al), nhưng ở đây thay nhiệt độ cao (515°C)^[8] bằng năng lượng bắn phá ion trong quá trình phủ màng.

IV. KẾT LUẬN

Để nâng cao độ bám dính của màng Cu trên đế Al, quá trình phủ màng cần tiến hành theo ba giai đoạn :

1). Xử lý bề mặt đế bằng plasma phóng điện ẩn trong khí Ar với mật độ dòng đủ lớn ($>5\text{mA/cm}^2$), để khử lớp oxide Al_2O_3 và các tạp chất khác.

2). Mạ-ion bằng thế dịch âm V_d được áp từ bên ngoài (~ -500volt) lên đế kim loại, để ion Ar và Cu có thể đâm sâu vào bề mặt, tạo vùng hỗn hợp trên miền tiếp giáp (Cu-Al) bằng hòa tan lẫn giữa chúng và thành lập các pha mới CuAl_2 , Al_4Cu_9 .

3). Phún xạ Cu tiếp theo với $V_d \leq -100$ volt để màng vừa đủ dày, vừa có ứng suất nén.

Thực nghiệm đã tiến hành với hai hệ magnetron khác nhau, nhưng kết quả đạt được hoàn toàn giống nhau. Điều đó chứng tỏ hai giai đoạn đầu của qui trình tạo màng có vai trò quyết định về độ bám dính của màng Cu trên đế Al.

Công trình này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu cơ bản cấp nhà nước thuộc mã số 4.3.6/98.

ENHANCEMENT OF ADHESION OF CU FILM ON THE AL SUBSTRATE BY SPUTTER – ION – PLATING METHOD.(SIP)

Nguyen Huu Chi – Tran Thanh Giang – Ho Van Binh

ABSTRACT : In this paper we describe the effects of the pretreatment of substrate before the deposition and the influences of the deposition conditions on the metal film properties using a magnetron sputtering apparatus. A glow – discharge is essential pretreatment in order to improve adhesion of ion – plated Cu film. This is caused by the formation of a mixing zone at the interface between the film and the substrate.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Cao Vinh, Dương Ái Phương, Nguyễn Hữu Chí. *Những vấn đề hiện đại của Vật Lý Chất Rắn. Tuyển tập báo cáo Hội Nghị Chất Rắn Toàn Quốc lần II; 1998, Tập I, trang 620.*
- [2] Ngô Thị Trúc Giang, Lê Trấn, Nguyễn Hữu Chí. *Những vấn đề hiện đại của Vật Lý Chất Rắn. Tuyển tập báo cáo Hội Nghị Chất rắn Toàn Quốc lần II; 1998, Tập I, trang 608.*
- [3] H.K. Pulker. *Coatings on Glass. Elsevier Science Publishers B. V, 1987, p.82*
- [4] T.Hyodo, H. KagechiKa. . . *J. Vac. Sci. Technol. A.10 (4), Jul/Aug 1992, p.1662.*
- [5] R. Carpenter – *Science and Technology of Surface Coating. Ed. By Brian N. Chapman J.C. Anderson, 1974, p.393.*
- [6] Donald S. Gardner. . . *J. Vac. Sci. Technol. A. 10(4), Jul/Aug 1992, p.1426.*
- [7] Grydinski và các đồng sự. *Cẩm nang Kỹ thuật điện. Mạc Tư Khoa, 1971, trang 235.*
- [8] Schaffer, Saxena, Antolovich, Sanders, Warner. *The Science and Design of Engineering Materials. Mc Graw_Hill International, 1999.*