

文章编号: 1000-324X(2008)05-0907-05

环氧基片溅射钛副族氧化物薄膜的脉冲真空闪络特性

陈 玉, 成永红, 王增彬, 周稼斌, 阴 玮, 吴 镭

(西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 在绝缘材料表面制备半导体性及高导热系数的涂层可以明显提高材料的沿面闪络性能. 采用高真空反应磁控溅射方法, 在环氧基片表面溅射 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 薄膜, 使用快脉冲真空闪络实验装置 (50ns/600ns, 前沿和半高宽时间), 在真空度 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时, 研究了上述三种氧化物薄膜的真空闪络特性. 实验发现, TiO_2 和 ZrO_2 薄膜以无定形态存在, 表面颗粒未晶化, 而 HfO_2 薄膜已经晶化. TiO_2 薄膜的闪络电压最高, HfO_2 薄膜较低. TiO_2 和 HfO_2 随着溅射时间的增加, 镀膜的真空中闪络电压有所提高, 而 ZrO_2 随着溅射时间的增加, 镀膜的真空中闪络电压有所下降. 结合 ANSOFT 静电场仿真数据, 分析了薄膜的基本特性对闪络后表面电位分布及闪络电压的影响机制.

关 键 词: 环氧基片; 钛副族; 氧化物薄膜; 纳秒脉冲; 真空闪络

中图分类号: TM215 **文献标识码:** A

Flashover Characteristic of Ti Sub-group Metal Oxide Thin Films on Epoxy Substrate under Nanosecond Pulse in Vacuum

CHEN Yu, CHENG Yong-Hong, WANG Zeng-Bin, ZHOU Jia-Bin, YIN Wei, WU Kai

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Design and manufacture of pulse power equipment greatly depend on the investigation of flashover on dielectric surface in vacuum under pulsed voltage. It is expected that sputtering coating with semiconductivity and high thermal conductivity can apparently improve the surface flashover characteristic of dielectric materials. Three kinds of thin films (TiO_2 , ZrO_2 and HfO_2) were sputtered on epoxy substrate using magnetron sputtering in ultrahigh vacuum. Experiments were carried out under high voltage pulse (50ns rise time and 600ns full width at half maximum) in vacuum to study the flashover characteristics of three kinds of oxide films. The experimental results show that the TiO_2 , ZrO_2 films sputtered on the epoxy substrate are amorphous as they are not annealed and surface grains are not crystalized, but HfO_2 film becomes crystalized. The flashover voltage of TiO_2 film is the highest, the flashover voltage of HfO_2 film is close to the epoxy sample. The effect of sputtering time on the flashover voltage is different for different target materials. The vacuum flashover voltage increases with the sputtering time increasing for TiO_2 and HfO_2 films, but decreases for ZrO_2 film. Furthermore, the effects of film properties on flashover performance as well as the distribution of surface charge after flashover are analyzed.

Key words: epoxy substrate; Ti sub-group; oxide thin films; nanosecond pulse; vacuum flashover

1 引言

脉冲功率装置向更高功率、更高容量、更小型化的方向发展, 这对真空绝缘材料沿面闪络强度提

出了更高的要求^[1]. 国内外学者对于沿面闪络过程的起始阶段和最后阶段的认识已基本一致, 认为闪络过程起始阶段是阴极、真空和绝缘材料的三结

收稿日期: 2007-10-08, 收到修改稿日期: 2008-01-02

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50437030)

作者简介: 陈 玉 (1977-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 成永红, 教授. E-mail: cyh@mail.xjtu.edu.cn

合点处的场致电子发射,而最终阶段为绝缘材料表面解吸附气体层中的击穿^[2,3].在绝缘材料表面施加半导体性及高导热系数的涂层可以明显提高材料的沿面闪络性能.

氧化钛是一种重要的宽带隙半导体氧化物材料. TiO_2 薄膜介电常数 $\epsilon_r=18$,带隙 3.5eV,具有优良的透光性,高折射率和良好的化学稳定性.纳米 TiO_2 对紫外光有很强的吸收作用,主要是因为纳米 TiO_2 的半导体性质,在紫外光的照射下,电子易被激发,由价带向导带跃迁^[4,5].

氧化锆材料具有适当的介电常数、宽禁带、可被 HF 溶液腐蚀、高熔点以及良好的化学稳定性^[6,7]. ZrO_2 是一种具有很大发展潜力的涂层材料,由于氧化锆具有优异的热学和力学性能,同时氧化锆本身存在三种晶型:低温单斜、中温四方和高温立方相,其中,低温单斜和中温四方相之间的相变,会导致 3vol %~5vol % 左右的体积变化,常常导致微裂纹的产生,有利于材料韧性的提高,因此 ZrO_2 一直作为涂层材料研究重点.

氧化铪是一种常见的薄膜材料,介电常数 $\epsilon_r=26$,带隙 5.65eV,它具有从紫外到红外较宽的透明区域,易于蒸发,同时 HfO_2 还具有高的折射系数和较高的抗激光损伤阈值^[8].

本工作采用超高真空反应磁控溅射方法,在环氧基体上镀 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 薄膜,使用快脉冲真空闪络实验装置,研究了上述三种氧化物薄膜的真空闪络特性,并分析了薄膜的基本特性对闪络后表面电位分布及闪络的影响机制.

2 实验准备

2.1 环氧及无机氧化物薄膜的制备

采用双酚 A 环氧树脂 (EPON-828) 为基体材料,甲基四氢苯酐 (MeTHPA) 为酸酐类的环氧树脂固化剂, N-N'-二甲基苄胺 (BDMA) 为固化剂的促进剂, 120°C 固化制备获得环氧试样.

采用 JGP560V 型超高真空反应磁控溅射设备和高纯度的钛、锆、钪靶材,在惰性气体的氛围中,通入氧气实现氧化反应溅射,得到氧化钛、氧化锆、氧化铪在环氧基片上沉积的无机金属氧化物薄膜.

具体过程如下:系统采用脉冲溅射电源,高纯度的金属作为靶材,环氧试样作为基片.基片在放入真空室前经超声波清洗器清洗,溅射的本底真空度为 $2 \times 10^{-4} \text{Pa}$,溅射前通入 Ar 气(纯度为 99.999%) 和 O_2 气(纯度为 99.999%),气体体积比为 3:1,反溅射基片时间分别控制为 30min,反溅射气压为 0.2Pa,功率为 100W,Ar 气流量为 20sccm.然后以相同的

试验参数对靶材进行表面溅射清洗约 30min.最后根据待镀薄膜的实际需要调整好镀膜参数预溅直至等离子体辉光放电稳定后,开始镀膜.由于基片为环氧,玻璃化转变温度仅为 125°C,无法进行加热退火处理.为提高镀膜的均匀性,溅射时样品座以 5r/min 的速度自转,沉积中选用不同的溅射时间 13min 和 22min^[8].

2.2 真空闪络实验装置

50ns/600ns 脉冲源 Marx 内采用六级开关和电容结构,单级充电电容 5.6nF,回路串接电感 $21 \mu\text{H}$,波前电阻 1.1k Ω ,波尾电阻 530 Ω ,78kV 峰值输出波形如图 1 所示.采用扩散泵真空系统,实验时真空保持在 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$.脉冲电压测量采用咸阳秦华特种电子元器件厂生产的金属氧化物膜电阻分压器,阻值为 6.1k Ω ,分压比为 6100:1,响应时间 <2ns.进行 20 次闪络,所有闪络均为脉冲前沿闪络,两次闪络时间间隔为 2min,计算得到所有闪络数据的平均值及标准差.

2.3 电极系统

采用不锈钢 (304) 电极,电极加工为指形状,曲率半径为 10mm,电极间距为 10mm,机械抛光至镜面.试样尺寸 $\phi 60 \text{mm} \times 1 \text{mm}$,试样和电极借助聚四氟乙烯 (PTFE) 绝缘托架装配,如图 2 所示.实验前不锈钢电极和 PTFE 托架先后用四氯化碳和去离子水超声清洗,不锈钢电极在 300°C 温度下高温烘烤处理 12h,PTFE 托架在 110°C 温度下鼓风干燥处理备用.试样先后用无水乙醇和去离子水超声清洗后,100°C 鼓风干燥 6h 后使用.

2.4 表面电位测试

为了研究试样闪络前后电荷的积聚和迁移,测量了试样表面电位分布,并定性地分析表面电荷分布.采用表面电位计 (Kawaguchi S2001) 进行非接触测量,探头为振动式电容探头,测量范围 -1999~

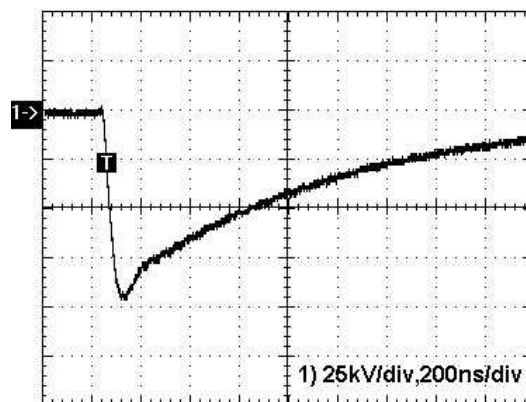


图 1 MARX 的 78kV 峰值输出脉冲波形

Fig. 1 Pulse output waveform with 78kV peak value voltage in MARX

1999kV, 探头距离试样 2mm 时, 探测电位空间分辨率为 $\varphi 5\text{mm}$ 。

将闪络后试样放在安装有接地铜板的 XY 移动平台上, 探头距离试样表面约 1mm, 在电极之间试样中心位置 $20\text{mm} \times 18\text{mm}$ 的范围内, 2mm 步长移动平台, 得到 110 个数据点的表面电位分布数据, 如图 3 所示。对所得数据进行线性内插后, 绘制的电位分布如图 7 所示, 左侧为阳极区域, 右侧为阴极区域, 色标尺范围 $-1999 \sim 1999\text{V}$ 。

3 结果和讨论

3.1 薄膜显微分析

采用场发射扫描电镜 JSM-6700F(JEOL) 进行了薄膜表面形貌的观察。TiO₂、ZrO₂ 薄膜均形成纳米颗粒状的表面分布, 两者随着溅射时间的增长, 表面形貌没有明显的改变。图 4(c)(d) 发现 ZrO₂ 薄膜中微裂纹的存在, 图 4(e) 可以明显看到 HfO₂ 薄膜的三角晶界, 晶粒直径在 $10\mu\text{m}$ 左右, 随着溅

射时间增长, 晶化程度变高, 在相同的放大倍数下, 图 4(f) 中已经看不到三角晶界。图 4(g) 中可以观察到 TiO₂ 溅射 22min 薄膜的断面, 薄膜厚度约为 500nm 。

3.2 薄膜的 XRD 衍射分析

采用 X 射线衍射仪 XRD-7000(SHIMADZU LIMITED) 对环氧基片上的无机氧化物薄膜进行了晶体结构分析, TiO₂、ZrO₂ 薄膜, 表层颗粒未晶化, 仍以无定型形态存在, HfO₂ 薄膜已经晶化, 从图 5 的 XRD 谱图可以看出, 晶体结构为单斜晶系。

3.3 薄膜的快脉冲真空闪络特性

基于同一快脉冲源 (50ns/600ns), 研究了环氧基片上 TiO₂、ZrO₂、HfO₂ 三种无机氧化物薄膜的真空闪络特性。用 E 表示 EPON828 环氧树脂, 甲基四氢苯酐做固化剂的环氧试样, TiO₂-13 表示在环氧基片上进行 13min 真空反应溅射 TiO₂ 薄膜的试样, TiO₂-22 表示在环氧基片上进行 22min 真空反应溅射 TiO₂ 薄膜的试样, 其他以此类推, 图 6 为氧化物薄膜在 78kV 峰值电压时的闪络特性。

不同种类的氧化物薄膜有不同的真空闪络特性, TiO₂ 薄膜的闪络值最高, HfO₂ 薄膜的真空闪络电压值与环氧接近。如环氧试样 E 闪络电压为 41.95kV, TiO₂-22 达到最高为 54.24kV, HfO₂-22 为 42.24kV。

溅射时间对不同靶材作用到环氧基片上的真空闪络电压的影响不一致, TiO₂ 和 HfO₂ 随着溅射时间的增加, 薄膜的真空闪络电压有所提高, 而 ZrO₂ 随着溅射时间的增加, 薄膜的真空闪络电压有所下降。如 TiO₂-13 闪络电压为 46.88kV, TiO₂-22 闪络电压达到了 52kV; 而 ZrO₂-13 闪络电压为 51.72kV, ZrO₂-22 闪络电压却仅有 49.76kV。

3.4 快脉冲闪络后薄膜的表面电荷积聚特性

三种氧化物薄膜 (磁控溅射 22min) 的快脉冲闪络后的表面电位分布如图 7 所示。三种薄膜的电位分布基本上是阴极积聚的为负电荷, 阳极积聚的为正电荷, 这种分布与闪络后残余电荷的迁移有关。由于闪络后脉冲电源的电压仍保持一段时间, 电极附近的异性电荷会移向电极并被中和, 从而残留下电极附近的同极性电荷。

由图 7 可以看出, HfO₂ 薄膜的电位出现了一种不规则的分布, 正负电荷积聚的总量多, 正负电位峰值较 ZrO₂ 薄膜高, 这是由于晶化的 HfO₂ 具有高的介电常数, 从而薄膜表面容易带电。TiO₂ 薄膜表面电位分布比较均匀, 没有出现比较大的电位峰值, 也没有出现明显的正、负电荷积聚区域, 在两个电极之间正负电位数值特别小, 接近于零, 电

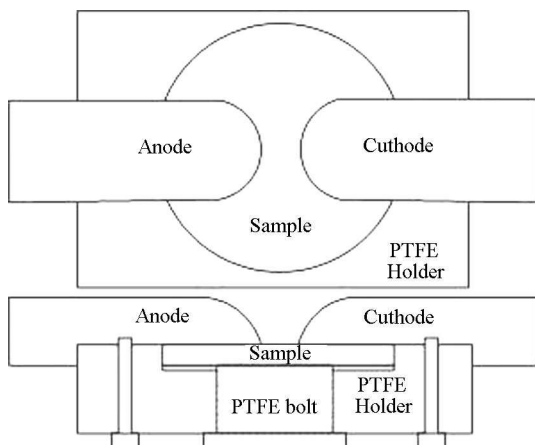


图 2 试样和电极示意图

Fig. 2 Schematic of the finger type electrode system

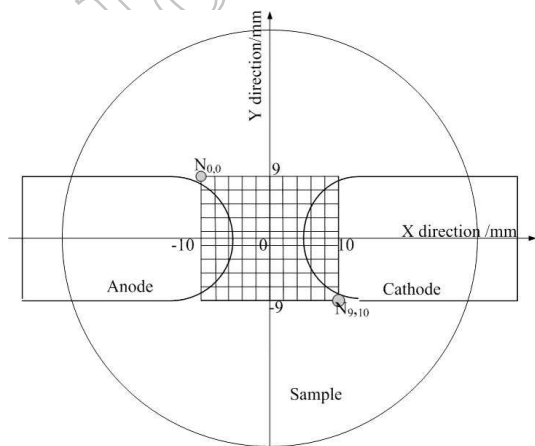


图 3 表面电位测试示意图

Fig. 3 Schematic of the surface potential measurement region

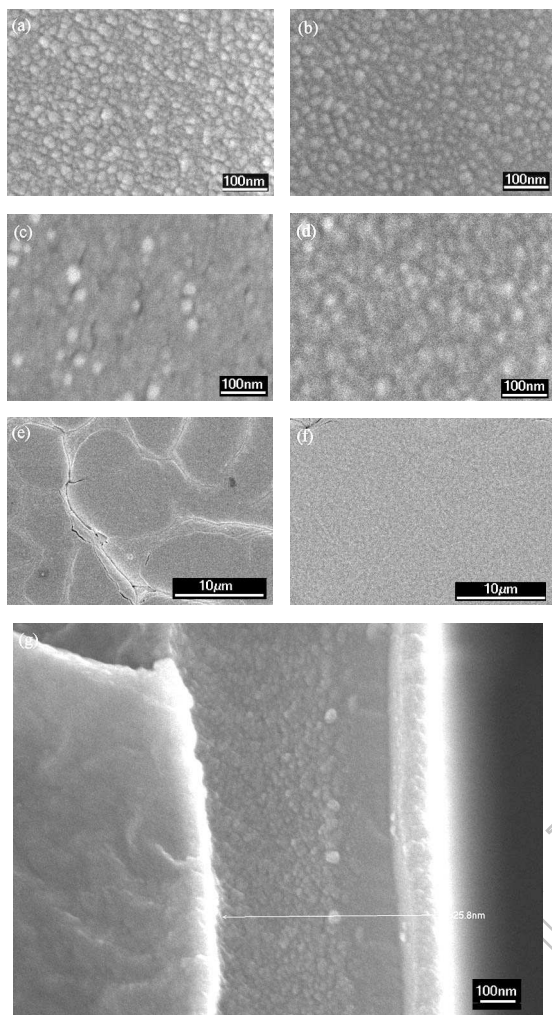


图 4 不同溅射时间氧化物薄膜的 SEM 图像
Fig. 4 SEM micrographs of oxide films sputtering for different times

(a) TiO_2 , 13min; (b) TiO_2 , 22min; (c) ZrO_2 , 13min; (d) ZrO_2 , 22min; (e) HfO_2 , 13min; (f) HfO_2 , 22min; (g) TiO_2 , 22min

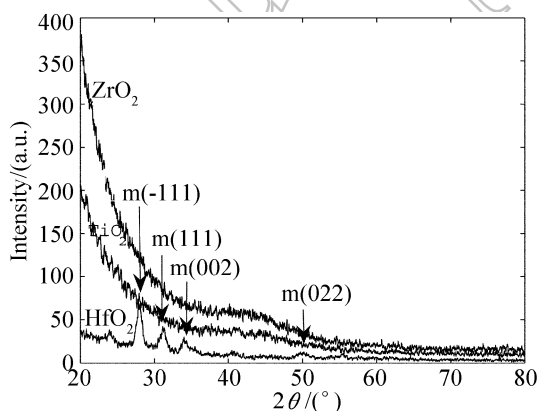


图 5 三种氧化物薄膜 (溅射 22min) 的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of three kinds of oxide films (sputtering for 22min)

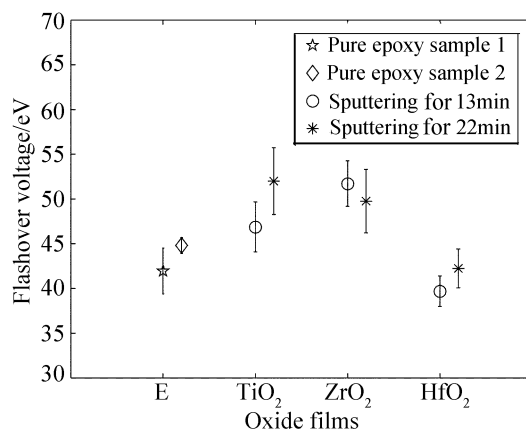


图 6 氧化物镀膜在 78kV 峰值电压时的闪络特性
Fig. 6 Flashover characteristics of oxide films under 78kV peak voltage

荷在该薄膜材料上不易积聚, 这与 TiO_2 薄膜的半导电特性有关, 使电荷容易扩散和迁移.

3.5 电场数值分析及讨论

基于 Maxwell 3D 静电场仿真软件仿真了图 7 所示电位分布, 试样 ($\epsilon_r=4$) 带有不同种类电荷及不同大小电荷量时, 电极系统中试样、阴极和阳极上的最大场强数据, 如图 8 所示. 图中, V 为加在电极两端的外施电压, d 为电极尖端的距离. 仿真发现, 无论试样带何种电荷时, 阴阳极的最大场强均出现在其尖端位置. 可以看出, 阴极表面的最大场强, 随着带电量的增加, 当试样带负电时, 呈现增加趋势, 当试样带正电时, 呈现下降的趋势. 阳极表面的最大场强, 随着带电量的增加, 当试样带负电时, 呈现下降趋势, 当试样带正电时, 呈现增加的趋势. 10nC 带电量以下, 最大场强值基本不变, 负电荷带电量为 100nC 时, 阴极表面最大场强为宏观平均场强的 5 倍多, 正电荷带电量为 100nC 时, 阳极表面最大场强约为宏观平均场强的 6 倍^[9].

参照图 6、图 7 的实验结果, 可以推论: TiO_2 薄膜闪络电压较高的原因是由于其闪络后电极附近同极性的残留电荷较少.

基于 Maxwell 3D 静电场仿真软件又计算了试样为不同介电常数时, 电极系统中试样、阴极和阳极上的最大场强值, 如图 9 所示. 仿真发现, 随着介电常数增大, 最大场强也增大, 介电常数约为 100 时, 达到最大值. 此时阴极上最大场强约为宏观平均场强的 6 倍. 随后, 随着介电常数增大, 最大场强开始减小. 由于晶化的 HfO_2 具有高的介电常数, 这不仅容易引起表面带电, 也将加剧三结合点处的电场畸变, 使得闪络电压降低.

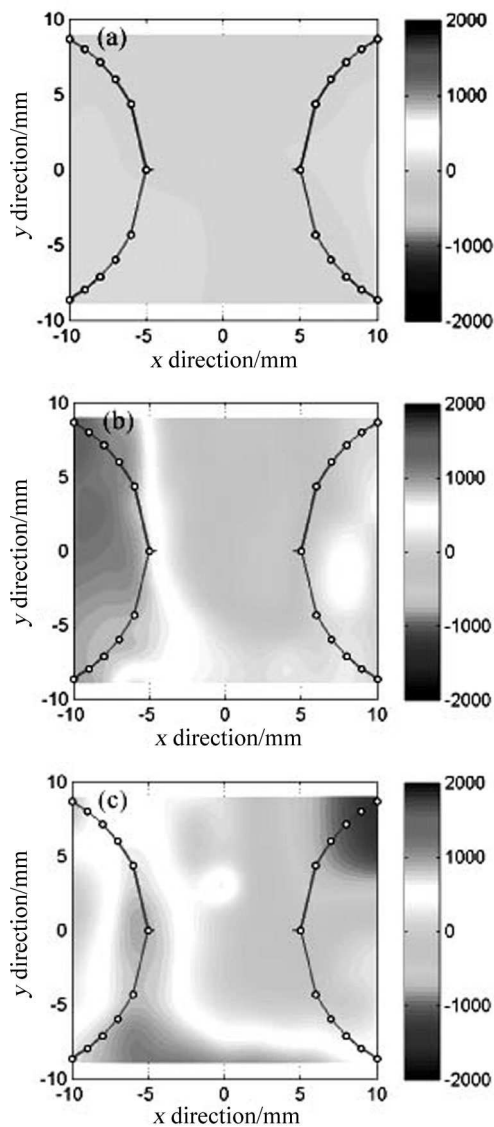


图 7 脉冲闪络后表面电位分布特性

Fig. 7 Surface potential distribution after pulsed flashover

(a) TiO_2 -22; (b) ZrO_2 -22; (c) HfO_2 -22

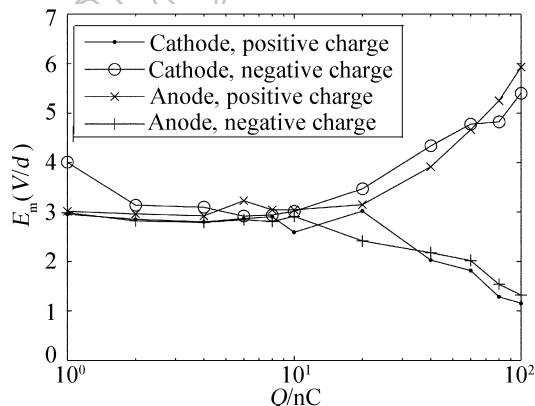


图 8 介质带电量与最大场强的关系

Fig. 8 Maximum value of electric-field magnitude as a function of the quantity of electricity Q of the samples

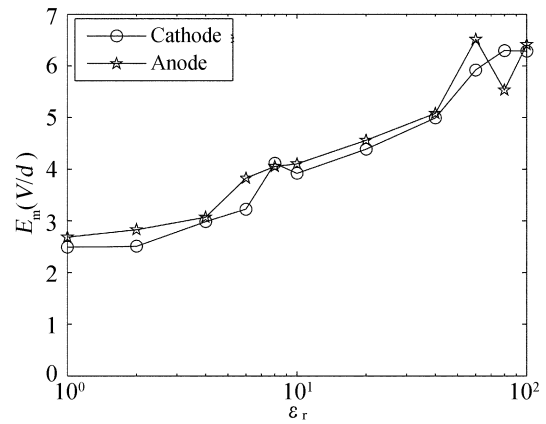


图 9 介质的介电常数与电极系统最大场强的关系

Fig. 9 Maximum value of electric-field magnitude as a function of the relative dielectric constant ϵ_r

4 结论

反应磁控溅射未进行退火处理的 TiO_2 和 ZrO_2 薄膜以无定型形态存在, 表面颗粒未晶化, 而 HfO_2 薄膜已经晶化. TiO_2 薄膜的闪络值最高, 并高于环氧试样的真空闪络电压值; HfO_2 薄膜的真空闪络电压值与环氧的闪络电压值接近. TiO_2 和 HfO_2 随着溅射时间的增加, 薄膜的真空闪络电压有所提高, 而 ZrO_2 随着溅射时间的增加, 薄膜的真空闪络电压有所下降. TiO_2 薄膜由于半导体性能, 不易表面带电, 对电场畸变影响较小, 从而有较高的脉络电压. HfO_2 薄膜由于有较高的介电常数, 易于表面带电、且使得电极系统三结合点场强畸变严重, 故有较低的闪络电压.

参考文献

- [1] Roth I S, Sincerny P S, Mandelcorn L, *et al.* 11th IEEE International Pulsed Power Conference. USA, Baltimore, 1997. 537-542.
- [2] Miller H C. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 1993, **28** (4): 512-527.
- [3] Sudarshan T S, Li C R. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 1997, **4** (5): 657-662.
- [4] Stamate M D. *Applied Surface Science*, 2003, **218**: 317-322.
- [5] Alexandrov P, Koprinarova J, Todorov D. *Vacuum*, 1996, **47** (11): 1333-1336.
- [6] Jonsson A K, Niklasson G A, Veszelei M. *Thin Solid Films*, 2002, **402**: 242-247.
- [7] Wang M T, Wang T H, Lee J Y. *Microelectronics Reliability*, 2005, **45**: 969-972.
- [8] Zhu J, Liu Z G. *Appl. Phys.*, 2005, **A80**: 1769-1773.
- [9] Chen Yu, Cheng Yonghong, Tang Junping, *et al.* 9th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, UK, Winchester, 2007. 345-348.
- [10] Cheng Yonghong, Chen Yu, *et al.* 28th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Czech Republic, Prague, 2007. 1502-1505.